

**Entwicklung von Goldkatalysatoren
für den Einsatz in der
Glucoseoxidation**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von
Christine Baatz
aus Hameln

1.Referent: Professor Dr. Klaus-Dieter Vorlop
2. Referent: apl. Professor Dr. Siegmund Lang
eingereicht am: 23.07.2007
mündliche Prüfung (Disputation) am: 05.10.2007

Druckjahr 2007

Vorveröffentlichung der Dissertation

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften der Technischen Universität Braunschweig, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

- Baatz C., Thielecke N., Prübe U.; Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose; Appl. Catal. B: Environmental 70, 2007, 653-660
- Baatz, C., Prübe, U.; Preparation of gold catalysts for glucose oxidation; Catal.Tod. 122, 2007, 325-329.
- Baatz, C., Prübe, U.; Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness; J. Catal. 249, 2007, 34-40.
- Prübe U., Baatz C., Thielecke N., Vorlop K.-D.; Selektive Oxidation von Kohlenhydraten mit Goldkatalysatoren; CIT 78 (9), 2006, 1179-1180.
- Prübe U., Baatz C., Mirescu A. V., Haji Begli A., Vorlop K. D.; Selective production of sugar acids by oxidation of sugars with gold catalysis; Schriftenr. Nachwachsende Rohstoffe 27, 2005, 183-196.

Tagungsbeiträge

- Baatz C., Prübe U.; Einfluss von metalloxidischen Dotanden auf die Eigenschaften von Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation; 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2007, Weimar , DECHEMA, Tagungsband, 322.

- Baatz C., Mirescu A.V., Thielecke N., Prüße U., Vorlop K. D.; Oxidation of carbohydrates using cold catalysts; 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, 10.-15. September 2006, Dresden, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Tagungsband, 223.
- Baatz C., Prüße U.; Preparation of gold catalysts for glucose oxidation; Gold 2006; the 4th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications, 3.-6. September 2006, Limerick, Irland, World Gold Council, Tagungsband, 73.
- Mirescu A. V., Baatz C., Thielecke N., Prüße U., A new versatile method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts, Gold 2006; the 4th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications, 3.-6. September 2006, Limerick, Irland, World Gold Council, Tagungsband, 243
- Baatz C., Thielecke N., Prüße U., Vorlop K.-D.; Herstellung von Goldkatalysatoren zur Glucoseoxidation; 39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Verbindung mit dem 3. Fachtreffen Reaktionstechnik, 15.-17. März 2006 in Weimar, DECHEMA, Tagungsband, 57.
- Baatz C., Heidinger S., Prüße U.; Kinetik der Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren; 39. Jahrestreffen deutscher Katalytiker in Verbindung mit dem 3. Fachtreffen Reaktionstechnik, 15.-17. März 2006, Weimar, DECHEMA, Tagungsband, 153.
- Baatz C., Thielecke N., Prüße U.; Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose; 7th CAFC, 23.-27. Oktober 2005, Bingen/ Mainz, DECHEMA, Tagungsband, 81.
- Prüße U., Baatz C., Thielecke N., Mirescu A. V.; Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts; 7th CAFC, 23.-27. Oktober 2005, Bingen/Mainz, DECHEMA, Tagungsband, 42.

- Prüße U., Baatz C., Mirescu A. V., Vorlop K.-D.; Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts; 4th International Conference on Environmental Catalysis: 5.-8. Juni 2005, Heidelberg, DECHEMA, Tagungsband, 13.
- Baatz C., Prüße U.; Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of carbohydrates; 4th International Conference on Environmental Catalysis, 5.-8. Juni 2005, Heidelberg ; DECHEMA, Tagungsband, 310.
- Baatz C., Prüße U.; Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Eigenschaften von Goldkatalysatoren für die Oxidation von Kohlenhydraten; 38. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.-18. März 2005, Weimar, DECHEMA, Tagungsband, 238.
- Prüße U., Baatz C., Mirescu A. V., Haji Begli A., Vorlop K. D.; Selective production of sugar acids by oxidation of sugar with gold catalysis; International Symposium on Renewable Resources for the Chemical Industry in co-operation with 4th International Conference and Trade Show on Renewable Raw Materials, Green-Tech 2005; 2.-3. Februar 2005, Potsdam, Tagungsband, 64.
- Prüße U., Mirescu A. V., Kollmann S., Baatz C., Vorlop K. D.; Oxidation von Disacchariden mit Gold-Katalysatoren; 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Verbindung mit dem 2. Fachtreffen Reaktionstechnik; 17.-19. März 2004, Weimar, DECHEMA, Tagungsband, 290.

Patent

- WO 002007 017157 A1
A. Haji Begli, C.Baatz, N. Thielecke, U. Prüße, K. D. Vorlop; Geträgerter Goldkatalysator.

1	Einleitung	1
1.1	Nachwachsende Rohstoffe	1
1.2	Heterogene Katalyse und Green Chemistry	4
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Goldkatalysatoren	7
2.1.1	Allgemeines	7
2.1.2	Einsatzmöglichkeiten für Goldkatalysatoren	8
2.1.3	Herstellung von Goldkatalysatoren	11
2.2	Glucoseoxidation	17
2.2.1	Produkte der Glucoseoxidation	17
2.2.2	Historie und Mechanismen der Glucoseoxidation	22
2.3	Kinetik	29
2.3.1	Allgemeines	29
2.3.2	Kinetische Modelle	33
2.3.3	Kinetik der Glucoseoxidation	35
2.4	Kommerzielle Aspekte der Glucoseoxidation	38
3	Zielsetzung	41
4	Experimentelles	43
4.1	Katalysatorpräparation	43
4.1.1	Eigenschaften der Trägermaterialien	43
4.1.2	Dotierung des Aluminiumoxids Puralox SCFa-90 mit basischen Metalloxiden	44
4.1.3	Herstellung von Goldkatalysatoren	45
4.2	Test der Katalysatoren	49
4.3	Auswertung	52
4.4	Analyse- und Charakterisierungsmethoden	54
4.4.1	HPLC-Analytik	54
4.4.2	Bestimmung des Metallgehaltes mittels ICP-AES	62
4.4.3	Temperatur programmierte Reduktion (TPR)	63
4.4.4	Bestimmung der BET-Oberfläche	64
4.4.5	TEM-Analyse	65
5	Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation	67

5.1	Deposition-precipitation Methoden	67
5.1.1	Mechanismus	67
5.1.2	Charakterisierung der deposition-precipitation Katalysatoren und Einsatz in der Glucoseoxidation	80
5.2	Incipient wetness Methode	85
5.3	Einfluss von metalloxiddotierten Trägermaterialien	97
5.4	Scale-up der Katalysatorpräparation	112
5.4.1	Scale-up der deposition-precipitation Methode mit Urea als Fällungsmittel	112
5.4.2	Scale-up der incipient wetness Methode	115
5.4.3	Scale-up der Dotierung mit Natriumoxid	117
5.4.4	Scale-up der Reduktion	117
5.5	Zusammenfassung	122
6	Aspekte des Einsatzes von Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation	125
6.1	Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Goldbeladung, Aktivität und Goldpartikelgröße	125
6.2	Langzeitstabilität von Goldkatalysatoren	129
6.3	Einfluss verschiedener Anionen auf die Katalysatoraktivität	135
7	Kinetik der Glucoseoxidation	141
7.1	Einfluss der Katalysatorkonzentration	142
7.2	Einfluss des pH-Wertes	146
7.3	Einfluss der Temperatur	148
7.4	Einfluss der Glucoseanfangskonzentration	150
7.5	Überlegungen zum Reaktionsmechanismus	155
7.6	Formierungsphase des Katalysators	160
7.7	Zusammenfassung	163
8	Zusammenfassung	165
9	Anhang	171
9.1	Verwendete Geräte und Chemikalien	173
10	Literatur	177

1 Einleitung

1.1 Nachwachsende Rohstoffe

Bis ins 19. Jahrhundert stellten Nachwachsende Rohstoffe die Hauptquelle für Energieerzeugung und stoffliche Nutzung dar [1]. Unter Nachwachsenden Rohstoffen (NAWARO) versteht man land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die einer Verwendung im Nicht-Nahrungsmittelbereich zugeführt werden. Mit der industriellen Revolution ändert sich auch die Rohstoffbasis. Zunächst wurde verstärkt Kohle genutzt, bevor dann Mitte des letzten Jahrhunderts eine Umstellung der Rohstoffbasis auf Erdöl und Erdgas erfolgte. Die Vorteile von Erdöl und -gas als Rohstoffbasis liegen im Preis, einfacherer Logistik sowie der vielseitigen Verwendbarkeit [1]. In Abbildung 1-1 ist die Veränderung der Rohstoffbasis in den letzten 200 Jahren gezeigt.

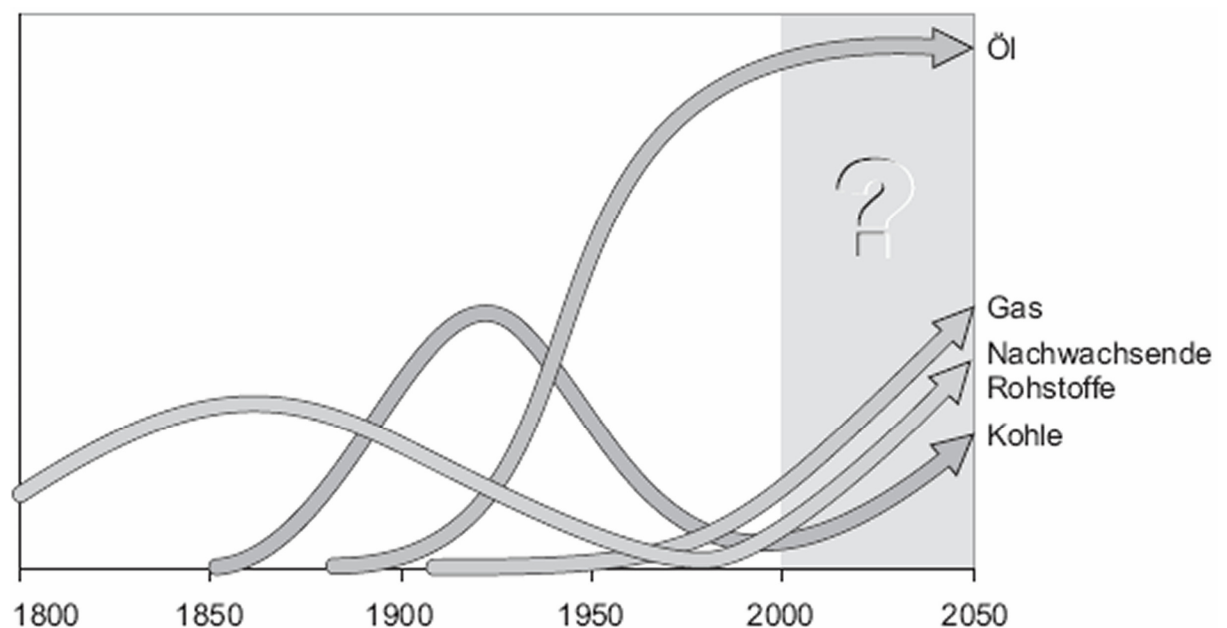


Abbildung 1-1: Qualitative Entwicklung der Rohstoffbasis in den letzten 200 Jahren mit Ausblick in dieses Jahrhundert aus [1].

In Anbetracht der begrenzten Verfügbarkeit, insbesondere von Erdöl, stellt sich heute die Notwendigkeit die Rohstoffbasis erneut umzustellen. Erste Ansätze dazu gab es bereits während der Ölkrise in der 1970er Jahren, was auch in Abbildung 1-1 an den zunehmenden Anteilen von Gas, Kohle und NAWARO zu

diesem Zeitpunkt zu erkennen ist. Die Änderung der Rohstoffbasis ist ein wiederkehrendes Phänomen, durch das immer eine Innovationswelle und ein Aufschwung angestoßen wurde [2]. Die Nutzung Nachwachsender Rohstoffe hat den Vorteil weitgehender CO₂-Neutralität, wobei die aus NAWARO gewonnenen Produkte aber nicht zwingend biologisch unbedenklich sind. Die größten Chancen petrochemische Erzeugnisse zu verdrängen haben Produkte aus NAWARO bei hoch veredelten Substanzen in denen die Syntheseverleistung der Natur genutzt werden kann und nicht erst mühsam ein Kohlenstoffgerüst aufgebaut werden muss. Heute haben Nachwachsende Rohstoffe bereits einen Anteil von 10 % an den Gesamtrohstoffen [3]. Das entspricht einer stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe in Deutschland von ca. 2,7 Mio. t im Jahr 2005 [4].

Den größten Anteil der Biomasse, von der jährlich etwa 180 Mrd. t durch Photosynthese neu gebildet werden, stellen Kohlenhydrate dar [5]. Der Rest der Biomasse besteht zu 20 % aus Lignin und zu 5 % aus Fetten, Proteinen sowie anderen Naturstoffen. Polysaccharide haben den größten Anteil an der kohlenhydratbasierten Biomasse und finden in natürlicher Form oder in Gestalt einfacher Ether oder Ester hauptsächlich Anwendung in der Textil-, Papier und Beschichtungsindustrie. Organische Massenchemikalien sind erheblich niedermolekularer und können daher besser aus Monosacchariden wie beispielsweise Glucose oder Fructose, den Bausteinen der Polysaccharide, gewonnen werden. Dabei wird Glucose aus Cellulose und Stärke, Fructose aus Inulin und Xylose aus Hemicellulose gewonnen. In Tabelle 1-1 sind Preise und Produktionsvolumina einiger Zucker und zuckerbasierter Substanzen aufgeführt und denen einiger Petrochemikalien gegenüber gestellt [6].

Tabelle 1-1: Jährliche Produktionsvolumina und Preise von Zucker, zuckerbasierten Chemikalien und Petrochemikalien im Vergleich nach [6]

		Weltproduktion / t a ⁻¹	Preis / € kg ⁻¹
Zucker	Saccharose	140.000.000	0,20
	<i>D</i> -Glucose	30.000.000	0,30
	<i>D</i> -Fructose	295.000	0,60
Zuckeralkohole	<i>D</i> -Sorbitol	650.000	1,80
	<i>D</i> -Mannitol	30.000	5,00
Zuckerbasierte Säuren	Zitronensäure	1.500.000	1,00
	Gluconsäure	100.000	1,40
	Ascorbinsäure (Vitamin C)	80.000	8,00
Petrochemikalien	Ethylen	90.000.000	0,40
	Acetaldehyd	900.000	1,10
	Terephthalsäure	12.000.000	0,70
Biomasse		180.000.000.000	

Dabei fällt ins Auge, dass viele Zucker und zuckerbasierte Substanzen in ihrem Produktionsvolumen und ihrem Preis in einem ähnlichen Bereich liegen wie petrochemische Basischemikalien. Obwohl viele Zucker in großem Maßstab verfügbar sind, werden sie kaum als Feedstock für die chemische Industrie genutzt. Von den 100 wichtigsten organischen Grundstoffen basieren nur fünf (Ethanol, Sorbitol, Zitronensäure, Lysin und Glutaminsäure) auf Kohlenhydraten [6]. Ein Grund dafür sind die unterschiedlichen Produktionslinien, die für petrochemisch und NAWARO basierte Chemikalien notwendig sind, da die petrochemischen Kohlenwasserstoffe nahezu unfunktionalisiert, sauerstofffrei und hydrophob sind, während Kohlenhydrate viele Hydroxylgruppen enthalten und damit überfunktionalisiert und hydrophil sind.

Trotzdem ist es aufgrund von steigenden Ölpreisen, Umweltfragen und politischen Regulierungen unausweichlich, die Rohstoffbasis auf Nachwachsende Rohstoffe umzustellen. Bislang werden NAWARO vor allem dort eingesetzt, wo die Syntheseverleistung der Natur im Endprodukt zumindest teilweise nutzbar ist. Mengenmäßig werden die meisten NAWARO in den Bereichen oleochemischer Anwendungen und Produkte, biogener Werkstoffe, Fein- und Spezialchemikalien sowie als Dämmstoffe eingesetzt [4]. In Deutschland werden derzeit 2,7 Mio. t NAWARO pro Jahr stofflich genutzt, von denen etwa 2 Mio. t direkt in der chemischen Industrie eingesetzt werden. Demgegenüber stehen 17 Mio. t petrochemische Rohstoffe [4]. Im chemisch-technischen Bereich werden derzeit 147.000 t Stärke und 240.000 t Zucker (Saccharose, Melasse, Glucose und Zuckeralkohole) verarbeitet. Hinzukommen noch 493.000 t Stärke aus der Papierindustrie. Dabei stammt der Zucker zu 95 % aus heimischen Zuckerrüben, deren Anbaufläche für die stoffliche Nutzung etwa 18.000 ha beträgt [4, 7]. Der größte Teil der chemisch-industriell eingesetzten Stärke und Zucker wird biotechnologisch durch mikrobielle oder enzymatische Verfahren umgewandelt. Hierbei sind insbesondere die Herstellung von Vitamin C-Vorstufen, weitere Vitamine und Aminosäuren zu nennen. Darüber hinaus werden Zucker für die Herstellung von Zuckertensiden, als Tablettierungshilfsmittel und im Polymerbereich eingesetzt. Der vorwiegende Einsatz von biotechnologischen Verfahren zur Konversion von Nachwachsenden Rohstoffen kann durch eine verstärkte Nutzung heterogen katalysierter chemischer Prozesse sehr gut ergänzt werden.

1.2 Heterogene Katalyse und Green Chemistry

Katalyse ist der Schlüssel zu vielen chemischen Reaktionen. Die meisten industriellen Prozesse beinhalten mindestens einen katalytischen Schritt. Ostwald fand 1895 eine Definition für Katalysatoren, die bis heute Gültigkeit besitzt: „Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion ohne die Lage des Gleichgewichts zu beeinflussen“ [8]. Es wird meist zwischen homogenen, heterogenen und Biokatalysatoren unterschieden. Homogene Katalysatoren sind dabei definierte chemische Substanzen oder Komplexe, die mit den

Reaktanden molekular verteilt im Reaktionsmedium vorliegen. Heterogene Katalysatoren sind in der Regel Feststoffe, wohingegen die Reaktanden in einer flüssigen oder gasförmigen Phase vorliegen. Biokatalysatoren sind Enzyme, die sowohl in freier Form als auch immobilisiert verwendet werden können. Daneben werden auch ganze Zellen als Biokatalysatoren eingesetzt. Prinzipiell kann auch bei Biokatalysatoren zwischen homogenen und heterogenen Biokatalysatoren unterschieden werden. Auf ihre detaillierte Beschreibung wird im Folgenden verzichtet, da sich diese Arbeit ausschließlich mit chemischen Katalysatoren beschäftigt.

In industriellen Synthesen werden hauptsächlich heterogen katalysierte Prozesse eingesetzt, obwohl die homogene Katalyse einige Vorteile gegenüber der heterogenen Katalyse besitzt, wie Tabelle 1-2 zu entnehmen ist. Die technischen Vorteile heterogen katalysierter Prozesse (einfache Katalysatorabtrennung und Recycling und dadurch geringere Kosten für Katalysatoren und Produktaufreinigung) überwiegen die Nachteile (Stofftransport, kaum aufgeklärte Mechanismen).

Tabelle 1-2: Vergleich von homogenen und heterogenen Katalysatoren nach [8]

	Homogene Katalyse	Heterogene Katalyse
Aktive Zentren	alle Metallatome	nur Oberflächenatome
Katalysatorkonzentration	niedrig	hoch
Diffusionsprobleme	quasi keine	vorhanden
Reaktionsbedingungen	mild (50-200 °C)	oft drastisch (> 250 °C)
Struktur/ Stöchiometrie	definiert	undefiniert
Katalysatorabtrennung	schwierig	einfach
Recycling	möglich	einfach
Katalysatorverlust	hoch	gering

Heterogene Verfahren können sehr gut kontinuierlich durchgeführt werden, ein wesentlicher Vorteil gegenüber homogenen Katalysatoren. Nach Schlögl [9] ist die heterogene Katalyse auch heute noch, trotz hochmoderner Untersuchungsmethoden, mehr Kunst als Wissenschaft. Die häufig unklaren Reaktionsmechanismen erschweren zielgerichtete Katalysatorentwicklungen, da fast ausschließlich empirische Verfahren zur Anwendung kommen.

Grüne Technologien (green chemistry) zeichnen sich durch eine effiziente Nutzung der eingesetzten Rohstoffe sowie durch einen weitestgehenden Verzicht auf toxische und gefährliche Reagenzien und Lösungsmittel aus. Zusätzlich wird die Produktion von Abwasser und unerwünschten Nebenprodukten minimiert. Katalysierte Reaktionen erfüllen oft diese Anforderungen, da Katalysatoren helfen, stöchiometrisch eingesetzte Reagenzien einzusparen und oft auch mildere Reaktionsbedingungen ermöglichen. Insbesondere heterogen katalysierte Prozesse helfen die Aufreinigungsprozesse der Produkte zu verkürzen, da die Katalysatoren sehr gut abgetrennt werden können, was sich in der Energiebilanz und dem Abwasseraufwand positiv widerspiegelt.

Das erhebliche Einsparungspotential in der Produktaufbereitung könnte auch in der heterogen katalysierten Oxidation von Glucose zu Gluconsäure genutzt werden, da diese bei den bisher genutzten biotechnologischen Verfahren einen sehr großen Kostenfaktor darstellt [10].

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Goldkatalysatoren

2.1.1 Allgemeines

Gold wurde lange Zeit als das für die Katalyse am wenigsten nutzbare Edelmetall betrachtet. Diese Einschätzung rührt vor allem daher, dass elementares Gold nicht in der Lage ist, kleine Moleküle wie Sauerstoff und Wasserstoff zu adsorbieren. Nach ersten Versuchen mit Goldkatalysatoren zu Beginn des 20. Jahrhunderts [11], unternahmen Bond [12-14] und Parravano [15] in den 1970er Jahren intensivere Bemühungen, Gold als Katalysator einzusetzen. Sie setzten Gold im Vergleich mit Platin- und Palladiumkatalysatoren ein und stellten fest, dass Gold in den gewählten Reaktionen zwar sehr selektiv war, aber sehr wenig aktiv. Die höchste Aktivität konnte beobachtet werden, wenn nur sehr wenig Gold auf dem Katalysator vorhanden war.

Gold steht in der 11. Gruppe des Periodensystems und verhält sich deutlich anders als seine Homologen. Es bildet kein stabiles Oxid und sein Metallradius ist kleiner als der des Silbers. Die Oxidationsstufe III ist stabiler als die Oxidationsstufe I. Gold besitzt eine relative hohe Elektronegativität und kann in Verbindungen wie CsAu sogar als Anion fungieren. Die teilweise einzigartigen Eigenschaften des Goldes sind sowohl relativistischen Effekten als auch der Lanthanoidkontraktion zuzuschreiben [16, 17]. Die chemischen Eigenschaften des Goldes werden hauptsächlich durch die relativistische Stabilisierung des 6s Levels hervorgerufen. Die 5d Elektronen können leicht aktiviert werden und es liegt eher ein Bestreben vor, das 6s Orbital durch Aufnahme eines Elektrons zu komplettieren als ein Elektron abzugeben. Daraus resultiert eine im Vergleich zu Kupfer und Silber sehr hohe erste Ionisierungsenergie. Seine elektronische Struktur erklärt gut den sehr edlen Charakter des Goldes und seine Unfähigkeit, als massiver Feststoff mit Sauerstoff oder Schwefel zu reagieren. Goldoxid (Au_2O_3) ist metastabil, wird bereits ab 433 K zersetzt und hat eine positive Bildungsenthalpie.

Damit Gold katalytisch aktiv wird, muss es in Form von Trägerkatalysatoren oder als Kolloid eingesetzt werden und die Partikelgrößen der Goldpartikel sollten nach Bond [18] unter 4 nm im Durchmesser liegen. Bei solch kleinen Partikelgrößen kommt es im Vergleich zu massivem Gold zu einer ganzen Reihe von neuen Phänomenen: Die Anzahl der Oberflächenatome steigt und aufgrund zunehmender Vibrationsfähigkeit dieser Atome kommt es zu einem Absinken des Schmelzpunktes auf 573 K [18-20] bei zunehmender Mobilität der Partikel auf dem Träger. Außerdem kommt es mit abnehmender Zahl der Bindungen zu einer geringeren Überlappung der Elektronenorbitale. Dadurch tritt eine Schwächung der Bandstruktur auf, die Oberflächenatome verhalten sich eher wie einzelne Atome denn als Atomverband und verlieren teilweise ihren metallischen Charakter. Bei Partikeln kleiner 4 nm auf Titandioxid tritt eine Bandlücke auf, die mit abnehmendem Durchmesser zunimmt [21]. Ferner kommt eine größere Anzahl der Goldatome mit dem Trägermaterial in Kontakt. Die Summe dieser Effekte hat zur Folge, dass solche kleinen Goldpartikel einen großen Teil ihres edlen Charakters verlieren und im Gegensatz zum massiven Feststoff in der Lage sind, Moleküle zu adsorbieren und daher katalytisch aktiv sind.

2.1.2 Einsatzmöglichkeiten für Goldkatalysatoren

Den Durchbruch in der Goldkatalyse brachte die Entdeckung durch Haruta in den 1980er Jahren, dass kleine geträgerte Goldpartikel (< 10 nm) eine außergewöhnliche Aktivität in der Oxidation von Kohlenmonoxid aufweisen [22, 23]. Von da an wurde Goldkatalysatoren eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt. Heutzutage werden Goldkatalysatoren in einer Reihe verschiedener Reaktionen eingesetzt. Das Hauptforschungsgebiet liegt auch heute noch in der CO-Oxidation [24-28]. In Japan haben solche Katalysatoren auch schon technische Anwendung in der Geruchsbeseitigung und in Gassensoren gefunden [29]. Ferner werden Goldkatalysatoren auch in der Totaloxidation von Methan [30] sowie in der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise der Oxidation von Propen zu Propenoxid eingesetzt [31]. In Hydrogenierungsreaktionen wie der Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Propen,

aber auch von Acrolein, Crotonaldehyd uvm., werden Goldkatalysatoren inzwischen ebenso erfolgreich genutzt [32].

In einer Reihe von Bereichen haben Goldkatalysatoren ein hohes Potential für einen Einsatz im technischen Maßstab:

1) Umweltbereich

Goldkatalysatoren sind sehr aktiv bei der Oxidation vieler Substanzen, die zur Luftverschmutzung beitragen wie beispielsweise CO und Stickoxide [33-35]. Dabei ist es von Vorteil, dass Feuchtigkeit die Aktivität der Goldkatalysatoren in diesen Reaktionen noch verstärkt. Das Hauptproblem bei der technischen Umsetzung liegt in der Vermeidung der Deaktivierung der Goldkatalysatoren bzw. deren Reaktivierung. In Taiwan wurden CO-Gasmasken für Feuerwehrleute entwickelt, die 100 h lang eingesetzt werden können [16]. Außerdem werden in Japan seit 1992 Lüfterfrischer auf Basis von Goldkatalysatoren in Toiletten eingesetzt [31]. Auch im Bereich der Abwasserbehandlung haben Goldkatalysatoren ein großes Potential insbesondere in der catalytic wet air oxidation (CWAO) [36, 37].

2) Chemische Herstellungsprozesse

Gold-Palladium-Bimetallkatalysatoren werden bereits erfolgreich in der Herstellung des Vinylacetatmonomers (VAM) aus Ethen, Essigsäure und Sauerstoff eingesetzt [38-40]. In der Herstellung von Vinylchlorid dem Monomer von Polyvinylchlorid (PVC) ist Gold der Katalysator der Wahl. Hutchings [41] konnte zeigen, dass Gold auf Aktivkohle eine dreifach höhere Aktivität in der Hydrochlorierung von Acetylen besitzt, als der bis dahin eingesetzte Quecksilberchloridkatalysator. Eine Umsetzung des Prozesses scheiterte in den 1980er Jahren lediglich an den hohen Goldpreisen. Sehr viel versprechend scheint auch die Synthese von Wasserstoffperoxid an Goldkatalysatoren direkt aus den Elementen [42-44]. Der Jahresbedarf an Wasserstoffperoxid beträgt ca. 1,9 Mio. t weltweit und steigt weiter. Auch in Flüssigphasenoxidationen wie der in dieser Arbeit untersuchten Glucoseoxidation sowie der Oxidation von Alkoholen haben Goldkatalysatoren ein großes Potential [45-49].

3) Brennstoffzelle und Wasserstoffwirtschaft

Der direkte Einsatz von Gold als elektrokatalytische Komponente in der Brennstoffzelle war bislang nicht sehr erfolgreich. Aktuelle Forschungen beschäftigen sich mit dem Einsatz von Gold/Platin-Bimetallsystemen für den Einsatz in PEM oder DM-Brennstoffzellen [16]. Im Umfeld der Brennstoffzellentechnologie gibt es zahlreiche potentielle Anwendungen für Goldkatalysatoren wie zum Beispiel der Einsatz von Gold in der water-gas-shift-Reaktion (WGS) [50-52] oder der Aufreinigung des bei der WGS-Reaktion entstehenden Gases.

4) Sensoren

In der Sensortechnologie haben Goldkatalysatoren insbesondere als CO-Sensoren ein großes Anwendungspotenzial. Solche Sensoren, die Gold auf Eisenoxid verwenden, sind inzwischen gut etabliert [16]. Darüber hinaus können Gold/PVC-Sensoren zum NO₂-Monitoring eingesetzt werden. Auch Glucosesensoren auf Goldbasis wurden inzwischen beschrieben. Hierbei handelt es sich um ein Mischsystem aus Goldkatalysator und Coenzymen [53].

Die meisten Umsetzungen, in denen Goldkatalysatoren eingesetzt werden, sind Gasphasenreaktionen. Eine besondere Stärke von Goldkatalysatoren ist aber auch die hohe Selektivität, die sie beim Einsatz in Flüssigphasenreaktionen zeigen. 1997 berichteten Prati und Rossi erstmals über den Einsatz von Goldkatalysatoren in der Oxidation von Polyolen [54]. Goldkatalysatoren können in der Flüssigphasenoxidation von Diolen [55], Aldehyden [56] und Kohlenhydraten wie Glucose [57] eingesetzt werden. Mirescu berichtet über eine einzigartige Selektivität von Goldkatalysatoren bei der Oxidation von Aldosen zu den korrespondierenden Aldonsäuren [58, 59]. Für die Flüssigphasenoxidationen werden hauptsächlich auf Aktivkohle geträgerte Goldkolloide eingesetzt [60, 61].

All diese Reaktionen und Prozesse basieren auf dem Einsatz kleiner Goldpartikel, deren Durchmesser weniger als 10 nm besser kleiner als 5 nm betragen sollten. Inzwischen sind viele Präparationsmethoden zur Herstellung von

Katalysatoren mit solch kleinen Goldpartikeln bekannt.

2.1.3 Herstellung von Goldkatalysatoren

Ebenso vielfältig wie die Anwendungsmöglichkeiten von Goldkatalysatoren sind die Methoden zu deren Herstellung. Hier soll nur ein kleiner Überblick über die wichtigsten und am weitesten verbreiteten Herstellungsmethoden gegeben werden.

2.1.3.1 Fällungsmethoden

Die wichtigste Präparationsmethode ist die von Haruta entwickelte deposition-precipitation Methode mit Natronlauge als Fällungsmittel. Dabei wird der pH-Wert einer wässrigen Lösung aus Wasserstofftetrachloraurat auf einen pH-Wert zwischen pH 6 und pH 10 eingestellt und dann das Trägermaterial zugesetzt [20, 62]. Das Gold wird dann durch Bildung eines schwerlöslichen Niederschlags auf dem Träger abgeschieden. Der Träger mit dem ausgefällten Gold wird anschließend aus der Suspension abgetrennt, gewaschen, getrocknet und anschließend in die aktive Form überführt.

Im Allgemeinen wird unter einer deposition-precipitation Methode eine Methode zur Herstellung von Katalysatoren verstanden, bei der ein Hydroxid oder ein hydratisiertes Oxid auf einem Träger infolge einer graduellen Erhöhung des pH-Werts der umgebenden wässrigen Phase in der der Träger suspendiert ist [63], ausgefällt. Meistens werden Metalloxide wie Titandioxid oder Aluminiumoxid als Trägermaterialien für diese Präparationsmethode eingesetzt. Die Oberfläche der Metalloxide ist in wässriger Lösung mit Hydroxylgruppen bedeckt. Diese können sich in Abhängigkeit vom pH-Wert der umgebenden Lösung als Brönstedt-Säuren oder -Basen verhalten. Die Oberfläche ist dann negativ bzw. positiv polarisiert. Für jedes Metalloxid ist die Oberfläche bei einem für das Oxid charakteristischen pH-Wert, dem isoelektrischen Punkt (IEP), neutral. Bei einem $\text{pH} > \text{IEP}$ können vor allem Kationen adsorbiert werden, weil die Trägeroberfläche negativ geladen ist, und bei $\text{pH} < \text{IEP}$ können vor allem Anionen

adsorbiert werden, weil die Trägeroberfläche positiv geladen ist. Bei der von Haruta entwickelten deposition-precipitation Methode ist die zu adsorbierende Goldspezies anionisch oder neutral. Daher können bei der deposition-precipitation (DP) Methode keine Trägermaterialien eingesetzt werden, deren IEP im sauren Bereich liegt, wie beispielsweise Siliziumdioxid (SiO_2 , IEP 1-2).

Bei der Herstellung von Goldkatalysatoren nach der DP Methode erfolgt die Einstellung des pH-Wertes mit verschiedenen Basen wie Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak oder anderen. Nach der Zugabe des Trägermaterials wird die Suspension über einen Zeitraum von meist zwei Stunden gealtert. Danach wird oftmals der Zusatz von Magnesiumcitrat empfohlen. Haruta berichtet, dass durch den Zusatz von Magnesiumcitrat eine größere Goldmenge abgeschieden und ein zu starkes Sintern der Goldpartikel während der Calcinierung verhindert wird [64, 65]. Demnach wird das Citratanion vorzugsweise in der Umgebung des Goldhydroxids stark an der Oberfläche des Metalloxids adsorbiert. Da das Goldhydroxid während der Calcinierung schneller zersetzt wird als das Citratanion desorbiert und zersetzt wird [64], kann es als Barriere zwischen den Goldpartikeln wirken. Oh et al. gehen dagegen von einer Art Konkurrenzadsorption zwischen Citrat und Chlorid aus, die dazu führt, dass in Anwesenheit von Magnesiumcitrat weniger Chlorid auf dem Trägermaterial adsorbiert wird [66].

Nach Wolf [67, 68] existieren bei der DP Methode mit Natronlauge als Fällungsmittel erhebliche Probleme mit der Reproduzierbarkeit. Dies konnte in unserer Arbeitsgruppe bestätigt werden. Insbesondere der Goldgehalt der Katalysatoren ist sehr schlecht reproduzierbar [69, 70].

Nach Alterung und gegebenenfalls Zusatz von Magnesiumcitrat wird der Katalysatorprecursor aus der Fällungssuspension abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Trocknen entsteht aus dem ausgefällten Goldhydroxid über mehrere Zwischenstufen das metastabile Goldoxid (Au_2O_3) (siehe Kapitel 2.1.1). Aufgrund der Instabilität des Goldoxids (Au_2O_3) kann bei Goldkatalysatoren auf einen Reduktionsschritt verzichtet werden. Einige Veröffentlichungen beschreiben gar einen negativen Effekt bei einer reduktiven Vorbehandlung [67, 71, 72]. Über die optimale Calcinierungstemperatur gibt es

in der Literatur widersprüchliche Angaben. Nach Haruta [73] zeigt sich mit zunehmender Calcinierungstemperatur bis 400 °C ein aktivitätssteigernder Effekt. Wolf [67] beschreibt hingegen, dass eine maximale Aktivität der Katalysatoren in der CO Oxidation schon bei einer Calcinierungstemperatur von 200 °C erreicht wird und die Aktivität bei höheren Temperaturen wieder abnimmt. Die Ursache dafür liegt in dem stark herabgesetzten Schmelzpunkt von kleinen Goldpartikeln, der zu einem Sintern der Goldpartikel bei höheren Temperaturen führt [19]. Für Goldkatalysatoren, die in der Glucoseoxidation eingesetzt wurden, wurde in unserer Arbeitsgruppe ebenfalls eine Calcinierungstemperatur von 200 °C als optimal gefunden [69, 70].

Eine Variante der deposition-precipitation Methode verwendet Harnstoff (Urea) anstelle von Natronlauge als Fällungsmittel. Diese Methode wurde ursprünglich von Geus [74] entwickelt. Für die Herstellung von Goldkatalysatoren wurde die Methode erstmals von Besson und Zanella beschrieben [36, 75]. Bei dieser Methode werden Wasserstofftetrachloroaurat und das Trägermaterial gemeinsam in eine wässrige Harnstofflösung gegeben. Die Harnstofflösung wird auf Temperaturen oberhalb von 70 °C erwärmt. Infolge der Zersetzung des Harnstoffs in Kohlendioxid und Ammoniak erhöht sich der pH-Wert langsam und homogen in der gesamten Suspension. Daher wird diese Fällung auch homogene Fällung genannt. Der homogene pH-Wert ist auch der Vorteil dieser Methode gegenüber der Verwendung von Natronlauge und anderen Laugen, die tropfenweise zugesetzt werden, um den pH-Wert zu erhöhen. Durch die tropfenweise Zugabe entstehen zunächst „*hot spots*“ mit hohen pH-Werten. An diesen Stellen kommt es zur Bildung des anionischen Goldkomplexes $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, der eine hohe Löslichkeit besitzt und für einen Teil des Goldverlustes während der Fällung mit Natronlauge verantwortlich gemacht wird. Bei der Verwendung von Harnstoff als Fällungsmittel konnten Zanella et al. für das Trägermaterial Titandioxid zeigen, dass fast die gesamte Menge des angebotenen Goldes auf dem Träger abgeschieden werden kann [75]. Die so hergestellten Katalysatoren wurden erfolgreich in der CWAO von Bernsteinsäure sowie in der CO Oxidation eingesetzt [36, 76]. Haruta [64] beschreibt die DP Urea Methode hingegen als ungeeignet für die Herstellung aktiver Goldkatalysatoren, weil die Verwendung von Ammoniak (Ammoniumhydroxid) bzw. Harnstoff als

Fällungsmittel zu großen Goldpartikeln mit einer größeren Partikelgrößenverteilung führt. Eine genauere Diskussion der Mechanismen, die diesen beiden deposition-precipitation Methoden zugrunde liegen, wird in Kapitel 5.1.1 geführt.

Eine weitere Methode der Herstellung aktiver Katalysatoren ist die Coprecipitation (Co-Fällung), die ebenfalls in den 80er Jahren von Haruta entwickelt wurde [23]. Die Methode basiert darauf, dass die Metalle der ersten Reihe der Übergangsmetalle der Gruppen 4 – 12 sowie einige andere Metalle wie beispielsweise Aluminium und Magnesium schwerlösliche Hydroxide oder schwerlösliche hydratisierte Oxide bilden, wenn bei einer Lösung eines Salzes dieser Metalle der pH-Wert in den basischen Bereich verschoben wird. Daher wird bei der Co-Fällung eine gemeinsame Lösung eines Salzes aus dieser Gruppe und Wasserstofftetrachloroaurat (oder eines anderen Goldsalzes) hergestellt und der pH-Wert wird durch Zugabe einer Base wie Natronlauge oder Natriumcarbonat auf einen pH-Wert zwischen pH 6 und pH 10 erhöht. Nach Alterung des entstehenden Niederschlages wird dieser Niederschlag abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Der aktive Katalysator wird wie bei den deposition-precipitation Methoden durch Calcinierung erhalten. Die mit dieser Methode erhaltenen Katalysatoren wurden erfolgreich in der CO-Oxidation eingesetzt. Durch die gemeinsame Fällung von Träger und aktiver Komponente kommt es zu Einschlüssen der aktiven Komponente in das Trägermaterial. Die derart eingeschlossenen Anteile der aktiven Komponente können dann während des Einsatzes des Katalysators nicht als aktive Zentren dienen, da sie von den Reaktanden nicht erreicht werden können. Daher kommt es bei dieser Methode methodisch bedingt zu einem „Verlust“ an aktivem Gold.

2.1.3.2 Imprägnierungsmethoden

Die technisch einfachsten Methoden zur Katalysatorherstellung sind eigentlich Imprägnierungsmethoden, wobei zwischen nasser und trockener Imprägnierung unterschieden wird [63]. Bei der nassen Imprägnierung wird das Trägermaterial in einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes suspendiert, anschließend abgetrennt und dann durch geeignete Verfahren in einen aktiven Katalysator

überführt. Bei trockenen Imprägnierungsmethoden wird das Goldsalz in einem Volumen eines Lösungsmittels (meist Wasser) gelöst, das maximal dem Porenvolumen der verwendeten Trägermaterials entspricht. Dabei bleibt das Erscheinungsbild des Trägmaterials nach außen trocken oder zeigt höchstens eine beginnende Feuchte (incipient wetness). Der Vorteil der trockenen Imprägnierungsmethoden ist, dass sie universell für fast alle Trägermaterialien eingesetzt werden können. Für die Präparation von aktiven Goldkatalysatoren werden Imprägnierungsmethoden in der Literatur als ungeeignet beschrieben [20, 77]. Die Goldkatalysatoren, die in den 1970er Jahren von Bond [12, 14] und Parravano [15] verwendet wurden, wurden mit Imprägnierungsmethoden hergestellt. Aber auch in neuerer Zeit wurde versucht, Goldkatalysatoren mit diesen Methoden herzustellen. Sowohl Zanella et al. [75] als auch Soares et al. [78] erhielten dabei Katalysatoren mit Goldpartikeln, die Durchmesser von 10 nm und mehr aufwiesen. Erst in 2006 gab es Veröffentlichungen von Soares et al. [79] und Li et al. [28], in denen die erfolgreiche Herstellung von Goldkatalysatoren mit der incipient wetness Methode beschrieben wurde. Bei den dort verwendeten Methoden handelt es sich allerdings nicht um incipient wetness Methoden im klassischen Sinne, sondern aufgrund der nachgeschalteten Behandlung der Katalysatoren mit Basen eigentlich eher um deposition-precipitation Methoden. Der einzige Bericht über den erfolgreichen Einsatz von Goldkatalysatoren, die mit der incipient wetness Methode hergestellt wurden, stammt ebenfalls aus 2006 von Hutchings [80], die dort verwendeten Aktivkohle geträgerten Goldkatalysatoren wiesen eine mittlere Goldpartikelgröße von ca. 25 nm mit einer breiten Partikelgrößenverteilung auf [81] und zeigten keine Aktivität in der CO Oxidation. Die in der Veröffentlichung beschriebenen Katalysatoren wurden erfolgreich in der Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen eingesetzt. Goldkatalysatoren, die in dieser Reaktion aktiv sind, haben in der Regel Partikelgrößen von etwa 50 nm [42], so dass davon auszugehen ist, dass die von Hutchings beschriebenen Partikel ähnlich große Partikel enthalten.

2.1.3.3 Andere Präparationsmethoden

Zwei weitere Methoden zur Präparation von Goldkatalysatoren mit kleinen Goldpartikeln sind die chemical vapor deposition (CVD) und das liquid phase grafting, die gewisse Ähnlichkeiten aufweisen. Bei der CVD Methode [82] wird eine flüchtige Goldverbindung mit dem Gasstrom eines Inertgases zum Trägermaterial transportiert. Dort findet eine chemische Reaktion zwischen dem Träger und der Goldverbindung statt. Es können viele Trägermaterialien eingesetzt werden, darunter auch Siliciumdioxid (SiO_2), das für die deposition-precipitation Methoden nicht eingesetzt werden kann. Als Goldprecursoren kommen leicht flüchtige Goldverbindungen wie Goldacetylacetonat oder Dimethylgold(III)- β -diketon in Betracht. Der Nachteil liegt vor allem in den sehr hohen Kosten für die Goldprecursoren. Beim liquid phase grafting wird ein Goldkomplex in einem organischen Lösungsmittel gelöst, reagiert mit der Oberfläche des suspendierten Trägermaterials und formt dort eine Spezies, die in eine katalytisch aktive Form umgewandelt werden kann. Als Goldverbindungen kommen hier Goldacetylacetonat und Goldphosphinkomplexe zur Anwendung [18, 83]. Nachteil dieser Methode sind auch hier die hohen Kosten für die metallorganischen Goldprecursoren, die zudem meist sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind.

Die Herstellung von Goldkolloiden und deren Aufbringen auf einen Träger stellt ebenfalls eine weit verbreitete Herstellungsmethode für aktive Goldkatalysatoren dar. Dazu wird zunächst eine wässrige Lösung aus Wasserstoftetrachloraurat hergestellt. Dieser Lösung wird ein Reduktionsmittel sowie meist auch ein Schutzreagenz wie Polyvinylalkohol (PVA) oder Tetakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) zugesetzt. Als Reduktionsmittel zur Herstellung des Goldsols werden hauptsächlich Natriumborhydrid [84] oder auch Natriumcitrat [85] eingesetzt. Es können viele Trägermaterialien eingesetzt werden, meist kommen aber Aktivkohle und Titandioxid zum Einsatz. Die Methode ist die Standardpräparationsmethode zur Herstellung von Goldkatalysatoren auf Aktivkohle [16]. Es ist mitunter bei dieser Methode schwierig, die aktive Komponente vollständig ohne Verluste auf den Träger zu bringen.

Neben den hier beschriebenen Methoden gibt es noch eine Reihe anderer

Methoden zur Herstellung von aktiven Goldkatalysatoren, die aber von eher untergeordneter Bedeutung sind. Dabei wären unter anderem die Adsorption von anionischen und kationischen Goldkomplexen und die Methode von solvatisierten Atomen zu nennen [16].

Der am häufigsten eingesetzte Goldprecursor ist Wasserstofftetrachloroaurat bzw. Gold(III)chlorid. Diese Substanzen sind kommerziell relativ kostengünstig erhältlich bzw. durch Auflösen von Gold in Königswasser einfach herzustellen. Die Problematik in der Verwendung dieser Precursoren liegt in einem dadurch bedingten Eintrag von Chlorid in den Katalysator. Goldkatalysatoren sind äußerst empfindlich gegen Chlorid [20, 66, 86]. Dies gilt insbesondere wenn Chlorid während des Calcinierungsvorgangs anwesend ist, da Chlorid dabei zu einer Coagulation der Goldpartikel und damit zu einem Partikelgrößenwachstum führt. Chloridfreie Precursoren sind jedoch erheblich teurer, schwierig herzustellen und in der Regel sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Daher ist aus ökonomischer Sicht nur der Einsatz von chloridhaltigen Precursoren im Hinblick auf einen technischen Prozess sinnvoll. Es muss dann im Verlauf der Herstellung darauf geachtet werden, dass das Chlorid durch geeignete Prozesse entfernt wird. Immer wieder wird in diesem Zusammenhang über die hohe Effektivität von Ammoniakbehandlungen des Katalysators berichtet. Dabei besteht allerdings die Gefahr der Bildung von explosivem Knallgold [16, 87], so dass auf solche Schritte in einer technischen Herstellung verzichtet werden sollte.

2.2 Glucoseoxidation

2.2.1 Produkte der Glucoseoxidation

Das Hauptprodukt der Oxidation von *D*-Glucose (im Folgenden als Glucose bezeichnet) bei Umsetzungen an Platin, Palladium oder Gold basierten Katalysatoren ist *D*-Gluconsäure (im Folgenden als Gluconsäure bezeichnet). Als schwache Säure löst Gluconsäure Oxide, Hydroxide und Carbonate ohne metallische oder nicht metallische Oberflächen anzugreifen. Sie zeigt damit eine hervorragende Wirkung als nicht korrosives Reinigungsmittel. Außerdem

findet sich Gluconsäure als Säuerungsmittel (E 574) in der Lebensmittelindustrie, Eisen(II)gluconat (E 579) dient zum Schwarzfärben von Oliven. In der Medizin werden Spurenelemente aufgrund der ausgezeichneten Bioverfügbarkeit und Verträglichkeit oft in Form von Gluconaten eingesetzt. Auch in Kosmetika wie Anti-Aging Produkten werden Gluconate eingesetzt. Darüber hinaus hat Gluconsäure sehr gute Eigenschaften als Chelatbildner und wird daher zur Maskierung unerwünschter Metalle eingesetzt [88]. Die Weltjahresproduktion an Gluconsäure beträgt etwa 100.000 t pro Jahr, die bislang ausschließlich auf biotechnologischem Wege unter Verwendung von *Aspergillus niger* hergestellt werden [6].

In Abbildung 2-1 sind die wichtigsten anderen Produkte der Glucoseoxidation zu sehen.

2-Keto-*D*-Gluconsäure (im Folgenden als 2-Keto-Gluconsäure bezeichnet) ist ein Nebenprodukt der katalytischen Oxidation von Glucose. Biotechnologisch kann sie durch mikrobielle Oxidation hergestellt werden. Katalytisch ist sie durch Flüssigphasenoxidation mit Platin/Blei-Katalysatoren zugänglich [89, 90]. Sie ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von *iso*-Vitamin C, welches als Antioxidationsmittel in Lebensmitteln eingesetzt wird [91, 92].

5-Keto-*D*-Gluconsäure (im Folgenden als 5-Keto-Gluconsäure bezeichnet) ist ein weiteres mögliches Nebenprodukt der Glucoseoxidation. Sie wird bei der Oxidation von Glucose an Platinkatalysatoren als Nebenprodukt gebildet, jedoch ist kein chemischer Prozess bekannt, in dem 5-Keto-*D*-Gluconsäure in guten Ausbeuten erhältlich ist. Auf biotechnologischem Weg durch Oxidation mit *Acetobacter*zellen kann 5-Keto-Gluconsäure in guten Ausbeuten (bis zu 95 %) erhalten werden, besitzt jedoch keine industrielle Bedeutung [91, 92].

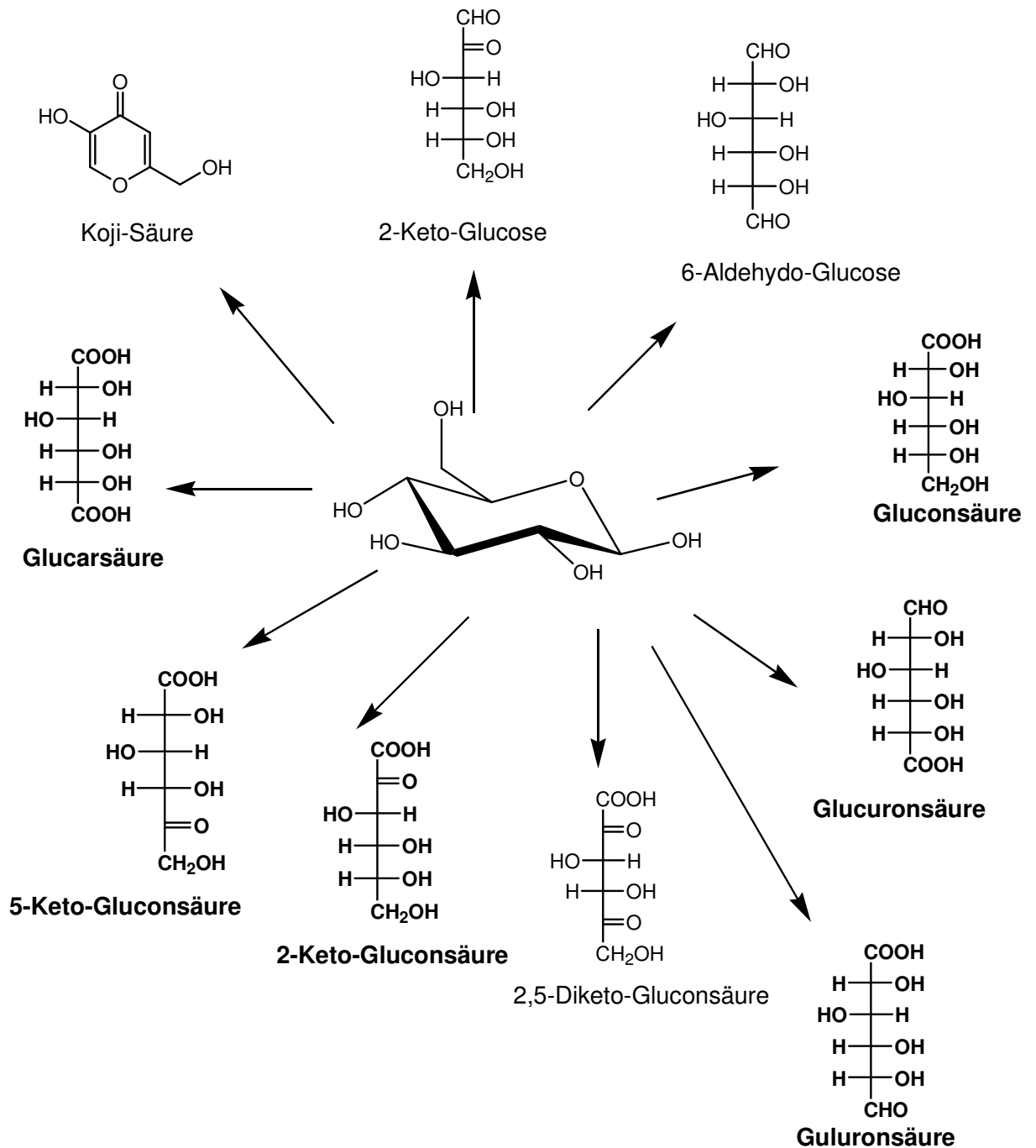


Abbildung 2-1: Mögliche Hauptoxidationsprodukte der Oxidation von Glucose, geändert nach [92, 93]. Hervorgehoben sind die über heterogen katalysierte Oxidation zugänglichen Produkte.

D-Guluronsäure (im Folgenden als Guluronsäure bezeichnet) ist ein Zwischenprodukt der Weiteroxidation von Gluconsäure zu Glucarsäure. Sie ist neben *D*-Mannuronsäure ein Baustein von Alginat und kann theoretisch durch Hydrolyse von Alginat hergestellt werden. Guluronsäure besitzt keine industrielle Bedeutung und ist kommerziell nicht erhältlich.

D-Glucarsäure (im Folgenden als Glucarsäure bezeichnet) entsteht ebenfalls als Nebenprodukt der katalytischen Oxidation von Glucose an Platinkatalysatoren. Darüber hinaus kann sie durch Oxidation von Glucose mit stöchiometrischen Mengen Salpetersäure erhalten werden. Auf biotechnologischem Wege kann sie durch Fermentation mit *Aspergillus niger* hergestellt werden. Ihr Kaliumsalz kann zusammen mit äquimolaren Mengen Borsäure gut Calcium- und Magnesiumionen binden. Die Stabilität dieser Komplexe ist aber im Vergleich zu Natriumtripolyphosphat zu gering, als dass Glucarsäure in Waschmitteln eingesetzt werden könnte [91, 92].

Ein weiteres Nebenprodukt der katalytischen Glucoseoxidation ist *D*-Glucuronsäure (im Folgenden als Glucuronsäure bezeichnet). Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Zuckersäuren stellt sie kein Produkt der Weiteroxidation von Gluconsäure dar, sondern entsteht durch Oxidation der Glucose an der C6-Position unter Erhaltung des Aldehyds in der C1-Position. Es gibt bislang keinen chemisch-katalytischen Prozess, in dem sie in akzeptablen Ausbeuten entsteht. Aufgrund der Selektivitätsregeln von Heyns und Paulsen [94] ist eine Oxidation der primären Alkoholgruppe vor der Aldehydgruppe eigentlich auch nicht möglich. Biotechnologisch kann Glucuronsäure durch *Ustilina deusta* oder *Bacterium industrium* var. unter aeroben Bedingungen aus Glucose hergestellt werden. Glucuronsäure ist der Baustein der Hyaluronsäure. Darüber hinaus hat Glucuronsäure eine große physiologische Bedeutung, da sie im Körper im Rahmen von Entgiftungsprozessen eine zentrale Rolle spielt [91, 92, 95].

Daneben können bei der katalytischen Oxidation von Glucose weitere Produkte auftreten, die aus einem oxidativen Abbau der Glucose oder ihren primären Oxidationsprodukten entstehen wie beispielsweise Glyceraldehyd, Weinsäure, Oxalsäure, Tartonsäure, Ameisensäure und CO₂ [96, 97].

Da die meisten heterogen katalytischen Oxidationen von Glucose unter mehr oder weniger basischen Bedingungen durchgeführt werden, kann es darüber hinaus zu basenkatalysierten Isomerisierungs- und Abbaureaktionen kommen. Durch die Lobry-de-Bruin-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung kann es zur

Bildung von Fructose und Mannose kommen [98]. Der erste Schritt aller basenkatalysierten Reaktionen der Glucose ist die Bildung eines Enolatanions, welches dann vielfältige Möglichkeiten der Weiterreaktion besitzt.

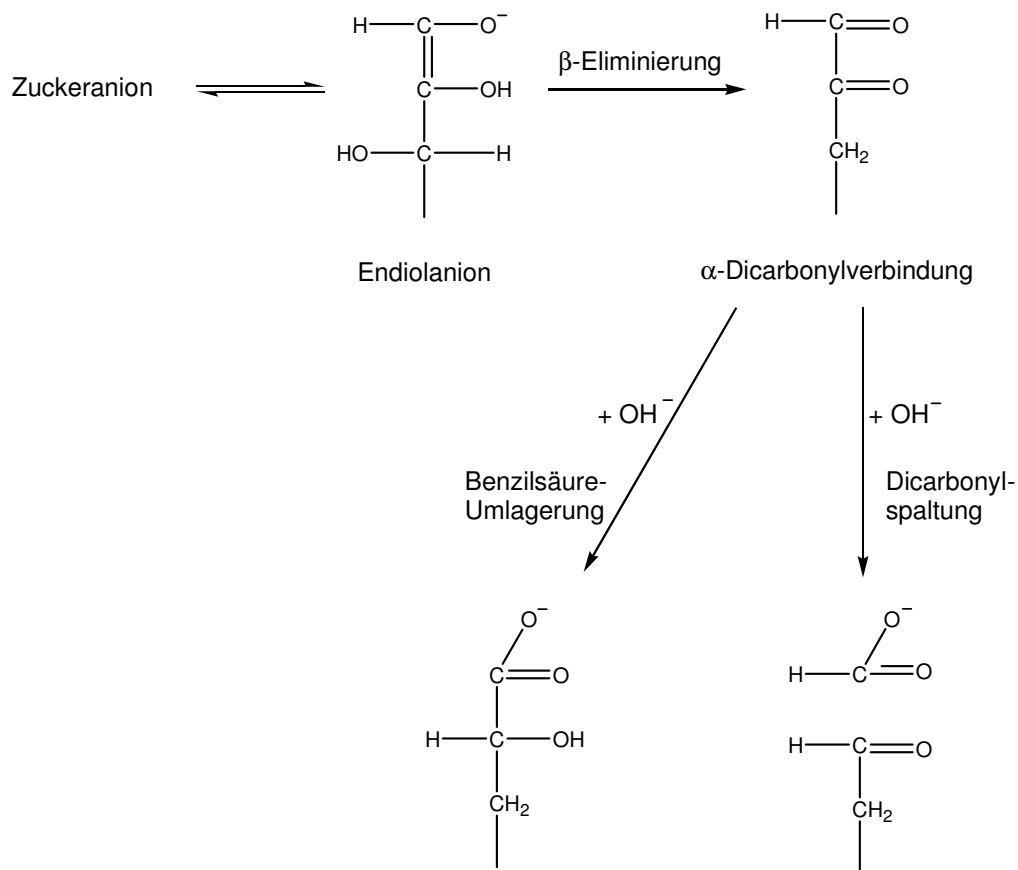


Abbildung 2-2: Teile des Reaktionsnetzwerkes von Monosacchariden in alkalischen Medien [99].

De Bruijn et al. beschreiben ein komplexes Reaktionsnetzwerk, welches Monosaccharide in basischer Umgebung durchlaufen [99]. Dabei kommt es zunächst zur Bildung des Zuckeranions, welches im Gleichgewicht mit einem Endiolanion steht. Dieses Endiolanion kann durch β -Eliminierung zu einer α -Dicarbonyl-Verbindung reagieren. Dieser stehen dann mit der Benzilsäureumlagerung und der α -Dicarbonyl-Spaltung zwei weitere Reaktionswege offen (Abbildung 2-2).

Die vor allem bei höheren Temperaturen und pH-Werten beobachtete Gelbfärbung der Zuckerlösungen, wird durch die Bildung von Braunprodukten verur-

sacht. Die Braunprodukte bestehen dabei aus polymeren Strukturen, die aus wiederholten Aldolkondensationen resultieren. Dabei können verzweigte und unverzweigte Ketten verschiedener Längen gebildet werden, weil alle C-Atome des Glucosemoleküls aufgrund ihrer Hydroxylgruppen als Polymerisationszentren fungieren können. Die Polymere haben eine lange Kette konjugierter Doppelbindungen, die für die Farbe der Lösung verantwortlich sind [97]. Neben der Aldolkondensation können aber auch Aldolspaltungen auftreten. Durch die Kombination von Aldolkondensationen und -spaltungen können eine Vielzahl von organischen Säuren gebildet werden. Die Hauptabbauprodukte wurden von de Bruijn et al. als Saccharinsäuren, Glycolsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure sowie 2,4-Dihydroxybuttersäure beschrieben. Insgesamt beträgt das Verhältnis der gebildeten Säuren, die aus mehr als sechs Kohlenstoffatomen bestehen, zu den Säuren, die aus weniger als sechs Kohlenstoffen bestehen, annähernd 1:1 [99].

2.2.2 Historie und Mechanismen der Glucoseoxidation

Die erste Beschreibung einer katalytischen Oxidation von Zuckern an Edelmetallkatalysatoren geht auf von Gorup-Besanez im Jahr 1861 [100], der eine *D*-Mannitlösung mit Luftsauerstoff an Platinmohr zu „Mannitsäure“ (*D*-Mannonsäure) und *D*-Mannose oxidierte. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts führte Wieland erste eingehendere Untersuchungen der katalytischen Oxidation mit Luftsauerstoff und Platin an Zuckern und Alkoholen durch. Er postulierte als erster den Mechanismus einer oxidativen Dehydrogenierung (Abbildung 2-3) sowohl für die Oxidation von Alkoholen als auch von Glucose an Platin [101-104]. Er konnte nachweisen, dass der Sauerstoff in der Reaktion als Wasserstoffakzeptor dient, indem er der Reaktion unter Sauerstoffausschluss andere Wasserstoffakzeptoren wie Chinon oder Methylenblau zusetzte und zu den gleichen Reaktionsprodukten kam.

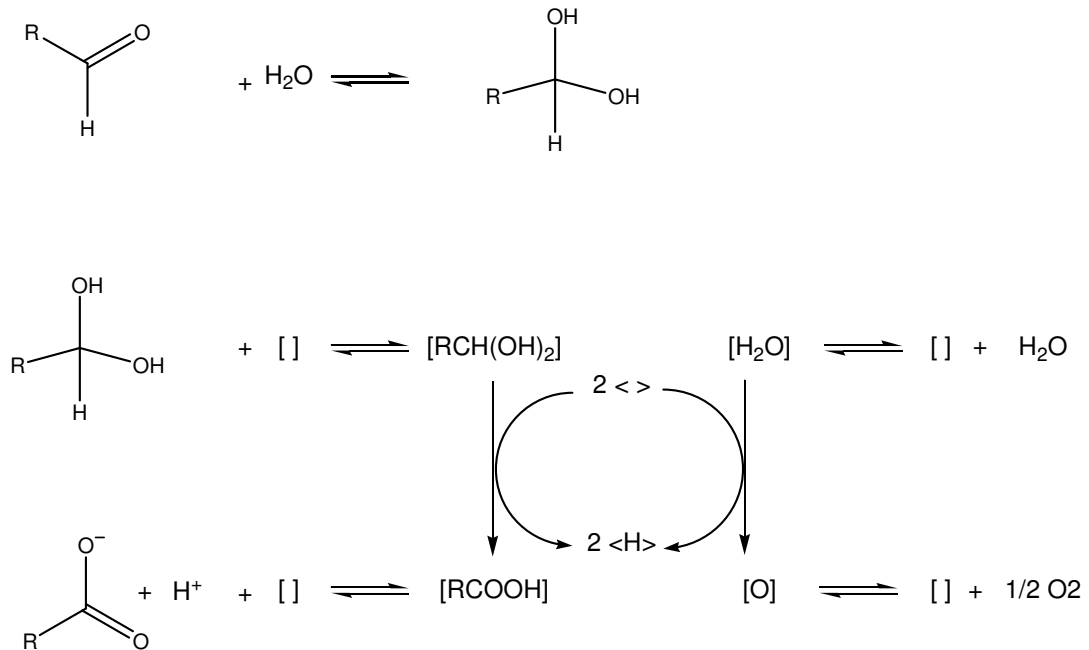


Abbildung 2-3: Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung eines Aldehyds in wässriger Lösung. [] und < > bezeichnen unbesetzte Adsorptionsstellen am Katalysator (aktives Zentrum), [XY] und <XY> bezeichnen adsorbierte Spezies.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch de Wit et al. [105], die Glucose unter Sauerstoffausschluss an Platinkatalysatoren umsetzten und neben der Bildung von Gluconsäure und hydrierten Produkten auch eine direkte Freisetzung von Wasserstoff beobachten konnten.

Rottenberg et al. [106, 107] hingegen glaubten durch Untersuchungen mit Isotopen markiertem Sauerstoff ^{18}O beweisen zu können, dass der Mechanismus (Abbildung 2-4) vielmehr über eine intermediär gebildete Peroxidspezies des Alkohol bzw. der Aldehydspezies verläuft. Dazu setzten sie zunächst Ethanol einmal mit Isotopen markierten ^{18}O Sauerstoff als Oxidationsmittel und einmal mit Isotopen markiertem Wasser (H_2^{18}O) als Lösungsmittel ein. Dabei stellten sie fest, dass nur bei Einsatz von Isotopen markiertem Wasser, der schwere Sauerstoff auch im Endprodukt Essigsäure auftaucht. Zur Aufklärung des Mechanismus (Abstraktion zweier Wasserstoffe oder Mechanismus analog einer Autooxidation) setzten sie 2-Propanol als Substrat unter Sauerstoffausschluss ein. Dabei hätte bei Vorliegen des Wasserstoffabstraktionsmechanismus der schwere Sauerstoff aufgrund des Isotopenaustausches zwischen Wasser und dem entstehenden Produkt der Dehydrierung Aceton, der Sauerstoff am Ende des Versuchs auch im Alkohol (durch Rückreaktion des Acetons

mit dem adsorbierten Wasserstoff) vorhanden sein müssen. Der Alkohol zeigte am Ende jedoch immer noch einen normalen Isotopengehalt. Daraus schlossen Rottenberg et al. [107], dass der Mechanismus analog einer Autooxidation nach dem in Abbildung 2-4 gezeigten Mechanismus abläuft.

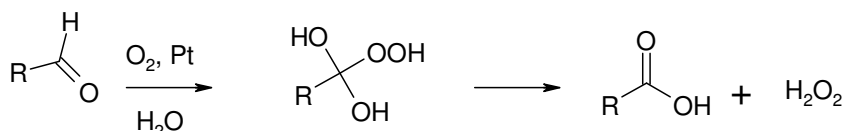


Abbildung 2-4: Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung nach Rottenberg et al. [106, 107].

Auch Ioffe et al. befürworten 1962 einen Peroxidmechanismus für die katalytische Dehydrogenierung an Platin [108]. Heyns und Paulsen kamen 1957 [94] zu dem Schluss, dass es zunächst zu einer Wasserstoffabstraktion kommt und der Katalysator mit Wasserstoff beladen wird. Aufgrund der Erkenntnisse von Macrae [109], der 1933 Wasserstoffperoxid bei der oxidativen Dehydrogenierung von Methanol nachweisen konnte, gingen Heyns und Paulsen davon aus, dass der adsorbierte Wasserstoff von dem molekularen Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid oxidiert wird. Das gebildete Wasserstoffperoxid wird dann schnell am Platinkatalysator katalytisch zu Sauerstoff und Wasser zerlegt.

Mallat und Baiker [110] kommen 1994 für die oxidative Dehydrogenierung von Alkoholen und Aldehyden an Platinkatalysatoren zu folgendem Mechanismus (Abbildung 2-5):

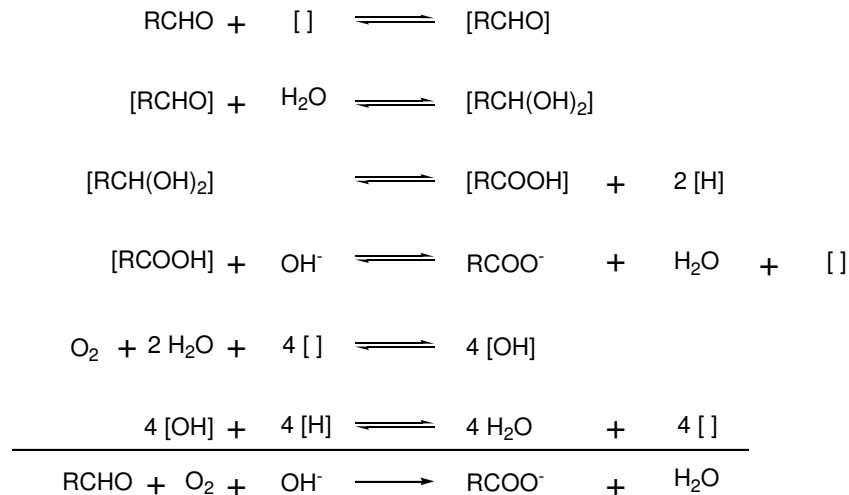
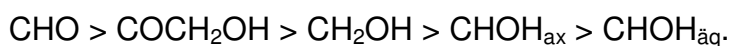


Abbildung 2-5: Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung nach Mallat und Baiker [110]. [] bezeichnet eine unbesetzte Adsorptionsstelle am Katalysator (aktives Zentrum), [XY] bezeichnet eine adsorbierte Spezies.

Andere Konzepte wie ein Peroxidmechanismus werden von ihnen ausgeschlossen und dieser Dehydrogenierungsmechanismus gilt heute auch als allgemein angenommen für die oxidative Dehydrogenierung von Alkoholen, Aldehyden und Zuckern.

Die Arbeiten von Heyns brachten viele neue Erkenntnisse über die katalytische Oxidation von Glucose und anderen Kohlenhydraten [94, 111-114]. Er oxidierte *D*-Glucose in Gegenwart eines Aktivkohle geträgerten Platinkatalysators und der äquivalenten Menge Alkali mit Sauerstoff zu *D*-Gluconsäure. Er konnte zeigen, dass dabei die Aldehydgruppe am C1-Atom der Glucose vor den Hydroxylgruppen an allen anderen C-Atomen des Glucosemoleküls oxidiert wird. Wurde die Aldehydgruppe an C1 blockiert so wurde die primäre Alkoholgruppe am C6-Atom bevorzugt oxidiert. Dadurch konnten Heyns und Paulsen schlussendlich eine Reaktivitätsreihenfolge der funktionellen Gruppen in Kohlenhydraten aufstellen [114]:



Die reaktivste Gruppe im Zuckermolekül ist die Aldehydgruppe gefolgt von primären Alkoholgruppen, wobei eine primäre Alkoholgruppe, die in direkter Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe liegt, bevorzugt oxidiert wird. Die

unreaktivsten funktionellen Gruppen sind die sekundären Alkoholgruppen, wobei dort die axialen Alkoholgruppen (CHOH_{ax}) vor äquatorialen ($\text{CHOH}_{\text{äq}}$) oxidiert werden. Interessanterweise wird jedoch das β -Anomere der *D*-Gluconpyranose schneller oxidiert als das α -Anomere, obwohl die Hydroxylgruppe der β -Form äquatorial steht [96]. De Wilt oxidierte ebenfalls Glucose mit einem Platin auf Aktivkohle Katalysator und stellte unter Annahme des Wasserstoffabstraktionsmechanismus ein kinetisches Modell für die katalytische Oxidation von Glucose auf [97] (siehe Kapitel 2.3.2).

De Wit et al. [105] untersuchten die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrogenierung in Abhängigkeit vom eingesetzten Monosaccharid und stellten daraufhin ein Modell auf, wie Zucker an der Platinoberfläche adsorbiert werden. Demnach ist es ungünstig, wenn die Hydroxylgruppe an C2 in axialer Position steht, eine axiale Position der C4 Hydroxylgruppe erwies sich als jedoch sehr günstig. Die Orientierung der Hydroxylgruppe an C3 spielt eher eine untergeordnete Rolle. Eine nicht vorhandene primäre Alkoholgruppe an C6 führt ebenfalls zu einer herabgesetzten Reaktionsgeschwindigkeit. In Abbildung 2-6 ist das daraus entstandene Adsorptionsmodell am Beispiel von Galactose an Platin gezeigt. Mirescu fand für die Reaktivitätsreihenfolge verschiedener Aldosen an Goldkatalysatoren prinzipiell dieselben Zusammenhänge [58].

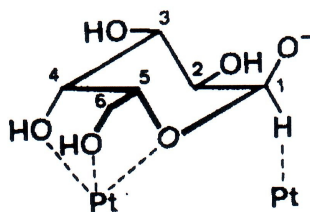


Abbildung 2-6: Modell der Adsorption von Galactose an Platin [105].

Neben Platin kann auch Palladium erfolgreich in der Oxidation von Glucose eingesetzt werden. Die dabei resultierenden Ausbeuten liegen in etwa im selben Bereich wie bei Platin [96].

Die Anwendung von Platin- und Palladiumkatalysatoren hat auch Nachteile: Zum einen ist durch die nicht vollständige Selektivität für Gluconsäure ($S \sim 90\%$) eine Produktaufreinigung notwendig, zum anderen kommt es im Verlauf der

Reaktion zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Deaktivierung der Katalysatoren. Die Gründe für die Deaktivierung sind dabei vielfältig und umstritten. Ein Grund für die Deaktivierung ist die so genannte Überoxidation der Katalysatoren insbesondere am Ende der Reaktion, wenn kaum noch Substrat vorhanden ist und die Oberfläche des Katalysators nicht mehr wie zu Beginn der Reaktion hauptsächlich mit Wasserstoff, sondern hauptsächlich mit Sauerstoff bedeckt ist. Potentialmessungen des Katalysators konnten das belegen [114, 115]. Mallat et al. [110] machen eher eine Blockierung der Oberfläche durch stark adsorbierende Produkte für die Deaktivierung der Katalysatoren verantwortlich.

Der Zusatz von Promotoren wie etwa Bismut oder Blei [116-126] führte zu einer starken Verbesserung sowohl der Aktivität als auch der Selektivität von Platin und Palladium Katalysatoren. Die Ursache des Promotoreffektes wird dabei verschiedenen Effekten zugeschrieben. Zum einen sollen die Promotoren durch geometrische Effekte die starke Adsorption von Nebenprodukten unterdrücken, zum anderen sollen sie die Überoxidation von Platin und Palladium verhindern und daher jeweils die Deaktivierung der Katalysatoren unterdrücken [127]. Zusätzlich soll durch den geometrischen Effekt auch die Selektivität durch Unterdrückung von Nebenreaktionen verbessert werden. Der Nachteil des Einsatzes von Promotoren ist ein Leaching der elektropositiven Metalle [115]. Dies führt zu einer Verunreinigung des Produktes mit Bismut oder Blei, welches nicht akzeptabel ist, weil das entstehende Produkt auch in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie eingesetzt wird. Zudem ist durch das Leaching keine Langzeitstabilität der Katalysatoren gegeben.

Einen Durchbruch in der katalytischen Oxidation von Kohlenhydraten stellte der Einsatz von Goldkatalysatoren durch Prati und Rossi dar [57, 128]. Sie setzten auf Aktivkohle geträgerte Goldkolloide für die Flüssigphasenoxidation von Glucose ein und fanden eine Selektivität von nahezu 100 % für Gluconsäure. Die Aktivität der Goldkatalysatoren war dabei den bis dahin besten Platin/Bismut bzw. Palladium/Bismut Katalysatoren weit überlegen. Ähnliche Aktivkohle geträgerte Katalysatoren setzten auch Önal et al. [61] für die Glucoseoxidation ein und konnten die Ergebnisse von Prati und Rossi prinzipiell

bestätigen. Comotti et al. [129] konnten zeigen, dass auch nicht geträgerte Goldkolloide in der Oxidation von Glucose aktiv sind. Mirescu wies nach, dass Goldkatalysatoren eine einzigartige Selektivität für die Oxidation der Aldehydgruppen von Aldosen zeigt, während die Keto-Gruppe von Ketosen nicht angegriffen wird [58, 59]. Die sowohl von Prati und Rossi als auch von Önal et al. eingesetzten Aktivkohle geträgerten Goldkatalysatoren zeigten allerdings bislang keine ausreichende Langzeitstabilität. Prati und Rossi [57] berichten über eine Abnahme der Aktivität um 50 % innerhalb von vier repeated batches sowie von einem Goldleaching.

Für den Mechanismus der Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren werden verschiedene Varianten diskutiert. Önal et al. [61] fanden neben dem Hauptprodukt Gluconsäure unter bestimmten Reaktionsbedingungen auch hydrierte Produkte wie Sorbit. Sie gehen daher auch für Goldkatalysatoren von einem Dehydrogenierungsmechanismus aus, wie er für Platin- und Palladiumkatalysatoren beschrieben wurde.

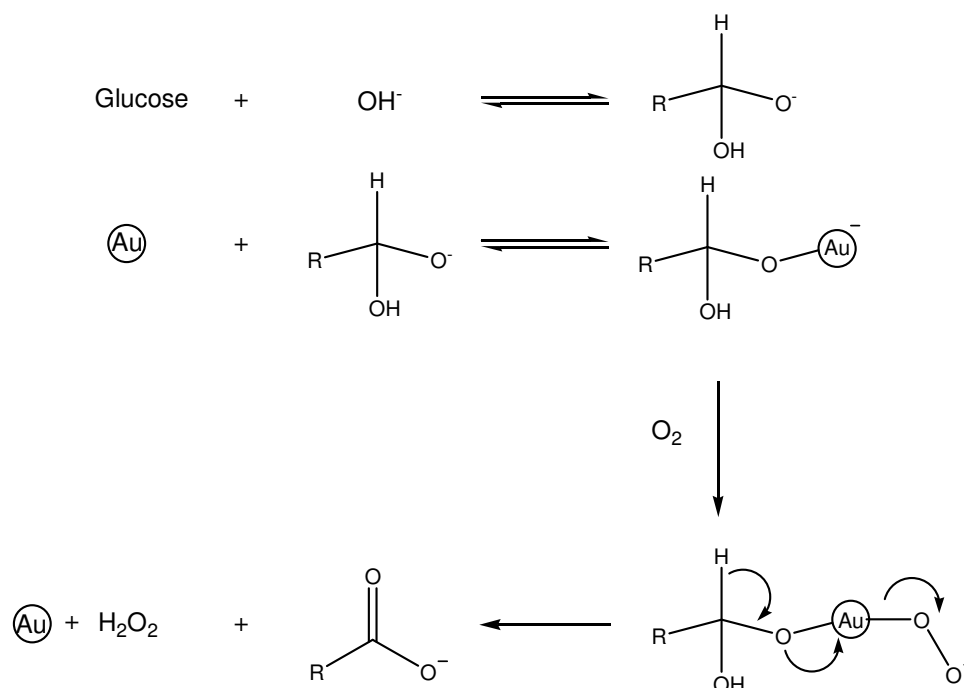


Abbildung 2-7: Mechanismus der Glucoseoxidation nach Comotti et al. [130].

Comotti et al. und Beltrame et al. aus der italienischen Arbeitsgruppe Rossi propagierten hingegen von einem völlig anderen Mechanismus der Glucoseoxi-

dation an Goldkatalysatoren [130, 131]. Sie konnten während der Reaktion die Bildung von Wasserstoffperoxid in einem Verhältnis von 1:1 zu Gluconsäure nachweisen. Außerdem konnte dort unter Sauerstoffausschluss keine Umsetzung von Glucose zu Gluconsäure beobachtet werden. Daraus folgerten sie, dass im Falle von Goldkatalysatoren kein oxidativer Dehydrogenierungsmechanismus stattfindet. Stattdessen vermuten sie einen Mechanismus (Abbildung 2-7), in dem sowohl Glucose als auch Sauerstoff am Goldkatalysator adsorbiert werden und dort unter Bildung von Gluconsäure und Wasserstoffperoxid miteinander reagieren. Eine ausführliche Diskussion des Mechanismus der Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren findet in dieser Arbeit in Kapitel 7.5 unter Einbeziehung eigener Ergebnisse statt.

2.3 Kinetik

2.3.1 Allgemeines

Die Kinetik einer chemischen Reaktion ist die Beschreibung des zeitlichen Ablaufs der Reaktion, die den funktionellen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den sie beeinflussenden Größen wieder gibt. Im Falle einer Flüssigphasenoxidation wie der Glucoseoxidation können dies Parameter wie die Konzentration der Reaktanden, die Konzentration des Katalysators, die Temperatur, der pH-Wert usw. sein. Bei heterogen katalysierten Reaktionen wird die zu beobachtende Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein durch die Geschwindigkeit der eigentlichen chemischen Reaktion (Mikrokinetik), sondern unter Umständen auch durch äußere Transporteinflüsse (Makrokinetik) beeinflusst. Bei der hier untersuchten heterogenen Flüssigphasenoxidation von Glucose mit molekularem Sauerstoff handelt es sich um ein Dreiphasensystem. Damit die chemische Reaktion am Katalysator ablaufen kann, müssen die Reaktionsteilnehmer durch die Grenzschichten Gas-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Katalysatorkorn und in die Poren des Katalysator diffundieren.

In Abbildung 2-8 sind die Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion ohne Berücksichtigung des Stoffübergangs Gasphase-Flüssigphase gezeigt. Die

Schritte beinhalten:

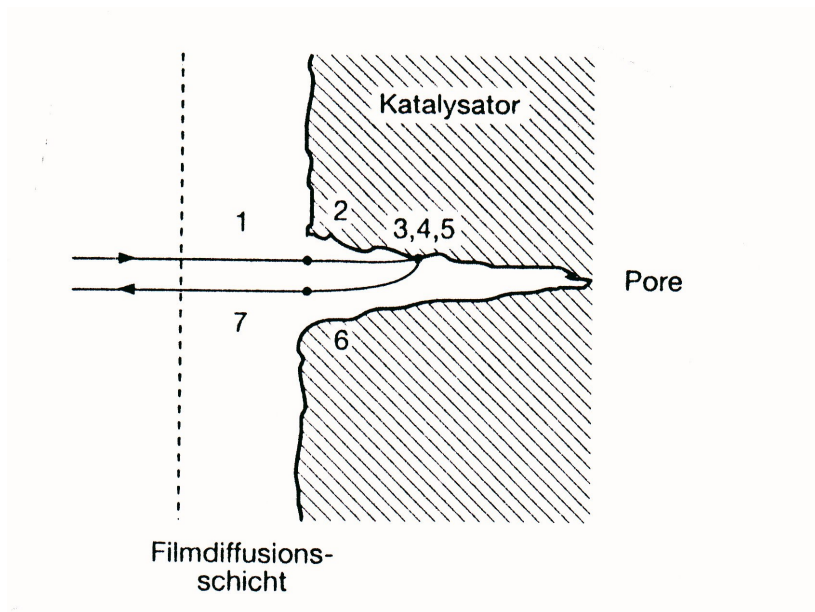


Abbildung 2-8: Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion [8].

- 1) Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zur Katalysatoroberfläche (Filmdiffusion)
- 2) Diffusion der Edukte in die Poren (Porendiffusion)
- 3) Adsorption (Chemisorption) der Edukte auf der inneren Katalysatoroberfläche
- 4) Ablauf der chemischen Reaktion
- 5) Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- 6) Diffusion der Produkte aus den Poren nach außen (Porendiffusion)
- 7) Diffusion der Produkte durch die Grenzschicht in die flüssige Phase (Filmdiffusion)

Die Schritte 1, 2, 6 und 7 beschreiben dabei den äußeren Stofftransport der Reaktion und beeinflussen damit die Makrokinetik. Die Schritte 3, 4 und 5 fallen hingegen unter mikrokinetische Betrachtungen. Bei heterogen katalysierten Reaktionen ist es daher schwierig, die Mikrokinetik einer Reaktion losgelöst vom Stofftransport zu betrachten. Es gilt daher, durch geschickte Durchführung der Experimente die Effekte des äußeren Stofftransports soweit zu minimieren, dass sie vernachlässigt werden können. Durch ausreichend starkes Rühren kann die Dicke der Grenzschicht soweit verringert werden, dass die Filmdiffusi-

on vernachlässigt werden kann. Der Einfluss der Porendiffusion kann durch die Korngröße des Trägermaterials beeinflusst werden. Je kleiner die Korngröße, desto kürzer sind die Transportwege innerhalb des Katalysatorkorns und desto geringer der Einfluss der Porendiffusion. Bei feingepulverten Katalysatoren kann davon ausgegangen werden, dass keine Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion auftritt.

Die Mikrokinetik einer heterogen katalysierten Reaktion setzt sich aus drei Schritten zusammen: der Chemisorption der Edukte, der eigentlichen chemischen Reaktion sowie der Desorption der Produkte. Jeder einzelne dieser drei Schritte kann geschwindigkeitsbestimmend für die gesamte Mikrokinetik sein.

Ein weiterer Faktor, der die Bestimmung der Mikrokinetik einer heterogen katalysierten Reaktion erschwert, ist die in den meisten Fällen fehlende Kenntnis des genauen Reaktionsmechanismus. Die Beschreibung der Mikrokinetik erfolgt deswegen meistens mit formalkinetischen Ansätzen, die den Zusammenhang zwischen den Einflussgrößen möglichst gut wiedergeben. Für bimolekulare Reaktionen sind der hyperbolische (Gl. 2-1) und der Potenzansatz (Gl. 2-2) die beiden gebräuchlichsten Ansätze.

$$r = \frac{k c_1^{m_1} c_2^{m_2}}{(1 + K_1 c_1 + K_2 c_2)} \quad \text{Gl. 2-1}$$

$$r = k c_1^{m_1} c_2^{m_2} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Dabei ist r die Reaktionsgeschwindigkeit, k die Geschwindigkeitskonstante, m_i die Reaktionsordnung, c_i die Konzentration der Reaktanden und K_i die Gleichgewichtskonstante.

Für die Auslegung eines Reaktorsystems genügt meist ein Potenzansatz. Bei detaillierteren Untersuchungen einer heterogen katalysierten Reaktion unter Einbeziehung der Adsorptionsvorgänge an der Katalysatoroberfläche müssen hyperbolische Ansätze verwendet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k wird durch die Arrhenius-Gleichung (Gl. 2-3) wiedergegeben.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Dabei ist A der präexponentielle Faktor, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur und E_a die Aktivierungsenergie. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie einer heterogen katalysierten Reaktion kann Hinweise auf das Vorliegen von makrokinetischen Einflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit geben. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Filmdiffusion bestimmt wird, entspricht die Aktivierungsenergie der Aktivierungsenergie der Diffusion und beträgt etwa 5 kJ mol^{-1} [132]. Daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Fall kaum von der Reaktionstemperatur abhängig. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion durch die Porendiffusion beeinflusst, so kann vereinfacht davon ausgegangen werden, dass die zu beobachtende Reaktionsgeschwindigkeit etwa die Hälfte der tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeit beträgt. Eine Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Falle gegeben, aber nicht so stark ausgeprägt wie bei einer Reaktion, deren Geschwindigkeit allein durch die Mikrokinetik geprägt ist.

Für die Aufstellung eines Geschwindigkeitsgesetzes wird neben den zu ermittelnden Parametern eine stöchiometrische Reaktionsgleichung mit den daran beteiligten Edukten und Produkten benötigt. Für eine heterogen katalysierte Reaktion ergibt sich daher

$$r = \frac{1}{v_i m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dn}{dt} \quad \text{Gl. 2-4}$$

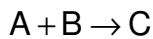
Dabei ist r die Reaktionsgeschwindigkeit, v_i der stöchiometrische Koeffizient, n die Stoffmenge, m_{Kat} die Katalysatormasse und t die Zeit.

Die Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Katalysatormasse (oder auch auf die Menge des katalytischen aktiven Metalls) ermöglicht es, die Reak-

tionsgeschwindigkeit verschiedener Katalysatoren miteinander zu vergleichen.

2.3.2 Kinetische Modelle

Für bimolekulare heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen (Gl. 2-5) existieren insbesondere zwei wichtige Modelle zur Beschreibung der Kinetik.



Gl. 2-5

Es handelt sich dabei um den Langmuir-Hinshelwood- und den Eley-Rideal-Mechanismus. Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus basiert auf der Annahme, dass beide Reaktanden undissoziiert an unterschiedlichen freien Stellen an der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden [8].

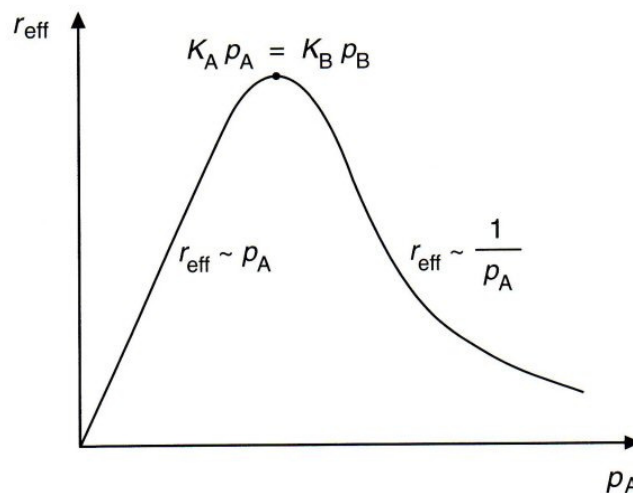


Abbildung 2-9: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck eines Reaktanden bei Vorliegen eines Langmuir-Hinshelwood Mechanismus [8].

In Abbildung 2-9 wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktandenkonzentration (entspricht dem Partialdruck) beim Langmuir-Hinshelwood Mechanismus gezeigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit durchläuft dabei an dem Punkt ein Maximum, an dem die Katalysatoroberfläche zu gleichen Anteilen mit den Reaktanden A und B belegt ist. Ansonsten wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konzentration des Reaktanden bestimmt, der die Mangelkomponente darstellt.

Der Eley-Rideal Mechanismus hingegen basiert auf der Annahme, dass nur einer der beiden Reaktanden an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird, während der andere aus der Gasphase heraus reagiert.

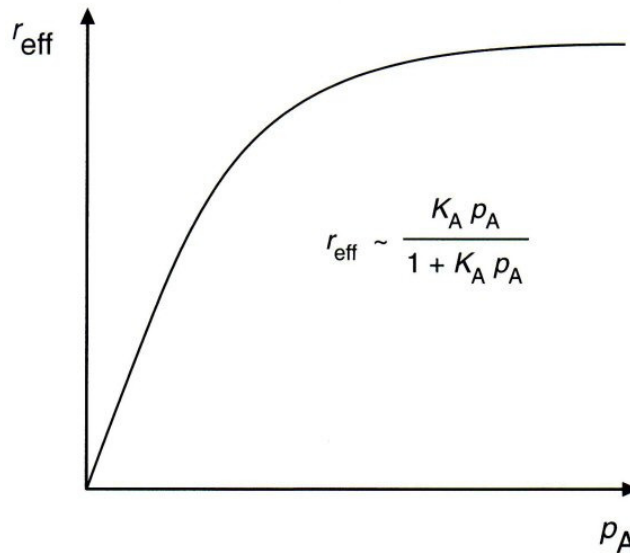


Abbildung 2-10: Anhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des adsorbierten Reaktanden bei Vorliegen eines Eley-Rideal Mechanismus [8].

In Abbildung 2-10 ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration (entspricht dem Partialdruck) des adsorbierenden Reaktanden gezeigt. Mit steigender Konzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit solange zu, bis die gesamte Katalysatoroberfläche mit dem Reaktanden A bedeckt ist, danach bewirkt eine weitere Erhöhung der Konzentration keinen weiteren Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, weil (entsprechend der Langmuir-Adsorptionsisotherme) keine weiteren Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Darüber hinaus existieren natürlich auch viele andere Reaktionsmechanismen.

Bei Anwendung dieser Reaktionsmodelle auf andere Reaktionen ist zu beachten, dass es sich hierbei um idealisierte Reaktionsmodelle für Gasphasenreaktionen handelt. Darüber hinaus besteht bei der Anwendung dieser kinetischen Modelle die Gefahr, dass aus einer zufälligen Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Modell auf falsche Mechanismen geschlossen wird. Es ist daher nicht zulässig allein auf Basis eines kinetischen Modells auf einen Reaktionsmechanismus zu schließen.

2.3.3 Kinetik der Glucoseoxidation

2.3.3.1 Sauerstofflöslichkeit und Stoffübergang

Die hier untersuchte heterogene katalysierte Flüssigphasenoxidation von Glucose mit molekularem Sauerstoff wird in einem dreiphasigen Reaktionssystem bestehend aus Gasphase, Flüssigphase und Feststoff in einem absatzweise betriebenen Rührkessel durchgeführt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser ist der Stofftransport des Sauerstoffs zum Katalysator ein kritischer Punkt. Dazu muss der Sauerstoff zunächst aus der Gas- in die Flüssigphase übergehen. Die Sauerstofflöslichkeit in der flüssigen Phase wird durch das Henry-Gesetz (Gl. 2-5) beschrieben, wonach die Sauerstoffkonzentration in flüssiger Phase proportional zum Sauerstoffdruck an der Phasengrenzfläche ist.

$$p^*(O_2) = H \cdot c^*(O_{2,L}) = c^*(O_{2,G}) \cdot RT \quad \text{Gl. 2-5}$$

Dabei ist p der Druck, H die Henry-Konstante für Sauerstoff, c die Konzentration, $*$ die Phasengrenzfläche, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur.

Die Sauerstoffkonzentration an der Phasengrenzfläche der Flüssigkeit kann auch durch folgende Gleichung (Gl. 2-6) beschrieben werden.

$$c^*(O_{2,G}) = \frac{H}{RT} c^*(O_{2,L}) \quad \text{Gl. 2-6}$$

Darüber hinaus wird die Sauerstofflöslichkeit aber auch von der Glucose- und der Salzkonzentration in der flüssigen Phase beeinflusst [133, 134]. Bei den geringen Glucosekonzentrationen, die in den meisten Fällen in dieser Arbeit verwendet wurden, ist der entstehende Fehler zu vernachlässigen. Trotzdem werden die Sauerstoffkonzentrationen in dieser Arbeit nur als Sättigungsanteil angegeben.

2.3.3.2 Platinkatalysierte Glucoseoxidation

Eine der ersten kinetischen Betrachtungen der Glucoseoxidation stammt von de Wilt 1969 [97]. Er führte die Reaktion in einem temperierten Rührkessel bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen 0 und 1 atm durch. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 35 und 70 °C. Er verwendete einen 10 % Platinkatalysator auf Aktivkohle und die verwendeten Glucosekonzentrationen lagen zwischen 5 und 250 mmol l⁻¹. De Wilt kommt zu dem Schluss, dass die Glucoseoxidation als ein paralleles System zweier nicht dissoziativer monomolekularer Reaktionen beschrieben werden kann. Eine Reaktion beschreibt die Reaktion von Glucose zu Gluconsäure. Das aufgestellte kinetische Modell basiert auf der Annahme, dass es sich bei der Reaktion um eine nicht dissoziative monomolekulare Reaktion an der Katalysatoroberfläche handelt. Der erste Schritt ist demnach die Adsorption der hydratisierten Glucose an einem aktiven Zentrum des Katalysators. Der zweite Schritt beinhaltet die Dehydrogenierung der adsorbierten Glucose zur adsorbierten Gluconsäure bevor im dritten Schritt die Gluconsäure desorbiert wird. Das aufgestellte Modell geht dabei von einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus aus. Die Reaktionsordnung für Glucose wurde bestimmt und beträgt 1. Auf die zweite Reaktion wird nicht näher eingegangen, es muss sich dabei jedoch um die Oxidation des Wasserstoffs handeln. Darüber hinaus fand de Wilt eine rasche Deaktivierung des Katalysators, die er auf Vergiftungserscheinungen des Katalysators, zum einen durch ein mit der Glucose eingeschlepptes Katalysatorgift (das leider nicht näher spezifiziert wurde) und zum anderen auf stark an der Katalysatoroberfläche adsorbierende Reaktionsprodukte, zurückführte.

2.3.3.3 Goldkatalysierte Glucoseoxidation

Für die goldkatalysierte Glucoseoxidation existieren bislang zwei Studien, die sich mit der Kinetik und dem Mechanismus beschäftigen. Die ersten Studien stammt von Önal et al. [61] aus der Arbeitsgruppe Claus. Dort wurden auf Aktivkohle geträgerte Goldkolloide, die mit PVA bzw. THPC geschützt wurden, verwendet. Ausgehend von einem klassischen Dehydrogenierungsmechanis-

mus wurde ein kinetisches Modell auf Basis eines Langmuir-Hinshelwood Mechanismus entwickelt. Als Bestätigung für das Vorliegen des Dehydrogenierungsmechanismus wurde das Auftreten von hydrogenierten Produkten wie Sorbit gewertet. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte sich als nahezu unabhängig von der eingesetzten Glucoseanfangskonzentration im Konzentrationsbereich zwischen 100 und 450 mmol l⁻¹. Die Oberflächenreaktion der adsorbierten Glucose zu adsorbierter Gluconsäure wurde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert. Nach dieser Studie entspricht der Mechanismus der Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren dem Mechanismus wie er für Platinmetalle gefunden wurde (vgl. 2.3.3.2).

Die zweite Studie über Kinetik und Mechanismus der Glucoseoxidation stammt aus dem italienischen Arbeitskreis Rossi. Comotti et al. [130] und Beltrame et al. [131] untersuchten die Kinetik der Glucoseoxidation an aktivkohlegeträgerten Goldkolloiden, bei denen das Substrat Glucose auch gleichzeitig als Schutzkolloid diente. Wie schon erwähnt (Kapitel 2.2.2), beschreiben Comotti et al. [130] einen Mechanismus bei dem Gluconsäure und Wasserstoffperoxid im Verhältnis 1:1 gebildet werden. Des Weiteren konnte hier in Abwesenheit von Sauerstoff keine Gluconsäurebildung beobachtet werden. Im Gegensatz dazu kann bei Platinkatalysatoren eine Gluconsäurebildung in Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet werden, was die Theorie des Dehydrogenierungsmechanismus unterstützt. Die Analyse der Reaktionsordnung ergab für Sauerstoff eine Reaktionsordnung von 1 und für Glucose eine mit zunehmender Glucoseanfangskonzentration abnehmende Reaktionsordnung, die für hohe Glucosekonzentrationen gegen 0 geht. Ausgehend von den gesammelten kinetischen Daten überprüften sie sowohl ein kinetisches Modell auf der Basis von Langmuir-Hinshelwood als auch auf der Basis von Eley-Rideal. Nur das kinetische Modell nach Eley-Rideal konnte die gefundenen kinetischen Zusammenhänge ausreichend gut beschreiben. Die Autoren schlossen aus den kinetischen Daten und der Wasserstoffperoxidbildung, dass die Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren nicht nach einem Dehydrogenierungsmechanismus abläuft. Beltrame et al. [131] spekulieren über einen Mechanismus bei dem der Sauerstoff am Katalysator adsorbiert wird, während die Glucose direkt aus der flüssigen Phase reagiert, während Comotti et al. [130] einen Mechanismus

vorschlagen in dem sowohl Glucose als auch Sauerstoff unter Bildung von Peroxospezies am Gold adsorbiert werden. Der von Comotti et al. vorgeschlagene Mechanismus entspricht dabei allerdings nicht den kinetischen Zusammenhängen, wie sie von Beltrame et al. gefunden wurden.

Insgesamt ist der genaue Mechanismus der Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren bislang noch nicht hinreichend geklärt. Eine intensive Diskussion der bislang vorliegenden Untersuchungen zusammen mit eigenen Ergebnissen erfolgt in Kapitel 7.5.

2.4 Kommerzielle Aspekte der Glucoseoxidation

Bislang wird Gluconsäure mit einer Jahresproduktion von etwa 100.000 t durch biochemische Oxidation von Glucose mit *Aspergillus niger* biotechnologisch hergestellt.

Aufgrund ihrer einzigartigen Selektivität haben Goldkatalysatoren ein hohes Potential einen Alternativprozess zum biotechnologischen Verfahren zu eröffnen. Die enzymatische Oxidation von Glucose hat trotz ihrer großen Verbreitung einige Nachteile. Der größte Nachteil ist die Notwendigkeit einer kosten- und arbeitsintensiven Aufbereitung der Fermentationsbrühe, die aus einer Biomasseabtrennung durch Filtration, einer Kohlenstoffbehandlung zur Entfärbung, einem Verdampfungsschritt zur Aufkonzentration sowie einer Kristallisation zur Reinigung besteht [10]. Bei der Verwendung von heterogenen Katalysatoren ist eine Abtrennung des Katalysators erheblich einfacher und kann durch geeignete Einbauten schon bei Ablassen der Reaktionssuspension aus dem Reaktor erfolgen, so dass der Katalysator im Reaktor verbleibt. Die erhaltene Reaktionslösung ist sehr rein, so dass sie direkt als wässrige Gluconatlösung vertrieben werden kann. Alternativ kann das Gluconat direkt aus der Reaktionslösung durch geeignete Verfahren wie Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung erhalten werden kann. Das durch die Trocknung erhaltene Produkt ist von hoher Reinheit und weißer Farbe.

Darüber hinaus haben enzymatische Verfahren meist eine niedrige Umwandlungseffizienz. Daher verbleibt in der Reaktionsbrühe neben der gebildeten Gluconsäure auch nicht umgewandelte Glucose, die durch einen zusätzlichen Elektrodialyseschritt abgetrennt werden muss [10]. Ferner wird dem enzymatischen Prozess teilweise Wasserstoffperoxid als Sauerstoffquelle zugesetzt [10], was im Vergleich zur Verwendung von molekularem Sauerstoff bei der chemisch-katalytischen Oxidation einen erheblichen Kostenfaktor darstellt. Bei der chemisch-katalytischen Oxidation von Glucose zu Gluconsäure sind vollständige Umsetzungen kein Problem, da Goldkatalysatoren keine Deaktivierung im Verlauf der Reaktion zeigen.

Comotti et al. [135] konnten in einer Studie zeigen, dass Goldkatalysatoren im Vergleich zum enzymatischen Verfahren vergleichbare Produktivitäten zeigen. Insbesondere unter Berücksichtigung der leichteren Abtrennbarkeit stellen Goldkatalysatoren eine viel versprechende Alternative zum enzymatischen Verfahren dar.

Bis Goldkatalysatoren jedoch tatsächlich in einem kommerziellen Prozess eingesetzt werden können, gilt es noch einige grundlegende Anforderungen zu erfüllen. Für eine Wettbewerbsfähigkeit im Vergleich mit den enzymatischen Verfahren ist es auf Grund der nicht unerheblichen Kosten für die Aktivkomponente Gold unverzichtbar, dass die einzusetzenden Goldkatalysatoren langzeitstabil sind. Die von Biella et al. [57] beschriebenen Aktivkohle geträgerten Kolloide zeigten keine gute Langzeitstabilität, sondern büßten innerhalb von vier Einsätzen in der Glucoseoxidation 50 % ihrer Aktivität ein. Darüber hinaus trat ein Goldleaching auf, welches zum einen zum Verlust der aktiven Komponente auf dem Katalysator und zum anderen aber auch zu einer Verunreinigung des Produktes führt. Mirescu [136] konnte zeigen, dass Titandioxid geträgerte Goldkatalysatoren unter Laborbedingungen eine deutlich bessere Langzeitstabilität aufweisen. Für einen technischen Prozess ist es jedoch erforderlich, die Langzeitstabilität der Katalysatoren auch unter technisch relevanten Bedingungen nachzuweisen.

Eine weitere Schwierigkeit betrifft die Herstellung der Goldkatalysatoren. Bislang sind Goldkatalysatoren kaum kommerziell verfügbar. Das liegt vor allem daran, dass die bislang verfügbaren Präparationsmethoden für Goldkatalysatoren aus wirtschaftlicher Sicht nur bedingt akzeptabel sind. Bei der deposition-precipitation Methode mit NaOH kommt es zu hohen Goldverlusten gepaart mit großen Mengen Abwasser. Beides verursacht sehr hohe Kosten. Andere Herstellungsmethoden wie Imprägnierungsmethoden oder die incipient wetness Methode, die bei der Herstellung von anderen Edelmetallkatalysatoren schon etabliert sind, führen im Falle der Goldkatalysatoren zu nicht aktiven Katalysatoren. Daher müssen Herstellungsmethoden für Goldkatalysatoren entwickelt werden, mit denen aktive, stabile Goldkatalysatoren reproduzierbar unter kompletter Aufnahme des angebotenen Metalls hergestellt werden können. Idealerweise sollte die dabei entstehende Abwassermenge möglichst gering sein [137]. Wenn Goldkatalysatoren durch einen solchen Prozess erst einmal kommerziell zur Verfügung stehen, ist eine große Hürde der Umsetzung von goldkatalysierten Reaktionen in technische Prozesse genommen.

3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Präparationsmethoden für Goldkatalysatoren entwickelt werden, die zu hochaktiven und selektiven Katalysatoren für die Glucoseoxidation führen, die zudem eine gute Langzeitstabilität aufweisen sollen. Die Präparationsmethode sollte im Hinblick auf einen späteren technischen Prozess robust und gut reproduzierbar, die Goldgehalte sollten gut einstellbar sein und es sollte ein möglichst geringer Goldverlust während der Präparation auftreten.

Üblicherweise wird Aktivkohle als Trägermaterial für Goldkatalysatoren verwendet, die in Flüssigphasenoxidationen eingesetzt werden [45, 56, 57, 60, 138, 139]. Allerdings zeigen Aktivkohle geträgerte Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation eine unzureichende Langzeitstabilität [57]. In Gasphasenreaktionen wie beispielsweise der CO-Oxidation werden hauptsächlich Goldkatalysatoren auf metalloxidischen Trägermaterialien wie z. B. Titandioxid und Aluminiumoxid eingesetzt [73, 140-146]. Mirescu [58, 136] konnte zeigen, dass der Einsatz von Titandioxid zu einer verbesserten Langzeitstabilität von Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation führt. Daher sollte in dieser Arbeit die Eignung von Aluminiumoxid als Trägermaterial untersucht werden.

Für Gasphasenreaktionen wie die CO-Oxidation wurde ein starker aktivitätssteigernder Effekt bei Zusatz von Alkali-, Erdalkali- sowie bestimmten Selten-erdmitteln zum verwendeten Aluminiumoxidträger beschrieben [33, 147]. Es sollte daher untersucht werden, ob sich ein ähnlicher Effekt auch für die Flüssigphasenglucoseoxidation ergibt. Dazu sollte das verwendete Trägermaterial mit verschiedenen Metalloxiden dotiert und Goldkatalysatoren auf diesen Trägern hergestellt werden. Der Verbleib und die Langzeitstabilität, der Einfluss auf die Goldpartikelgröße sowie der Einfluss auf Aktivität und Selektivität der Katalysatoren in der Glucoseoxidation sollten untersucht werden.

Die entwickelten Goldkatalysatoren wurden in der Glucoseoxidation eingesetzt und ihre Eigenschaften untersucht. Der Zusammenhang zwischen katalytischer

Aktivität, Goldgehalt und Partikelgröße wurde betrachtet um die optimale Goldbeladung für einen technischen Prozess zu bestimmen. Neben der Untersuchung der Langzeitstabilität sowohl unter Standardreaktionsbedingungen als auch unter technisch relevanten Substratkonzentrationen sollte außerdem die Toleranz der Katalysatoren gegen gängige Anionen wie Chlorid, Sulfat, Phosphat und Nitrat untersucht werden. Daraus konnten Informationen über die Robustheit des Prozesses gewonnen werden.

Des Weiteren sollte die Mikrokinetik der Glucoseoxidation untersucht werden, da diese Aufschluss über wichtige Parameter hinsichtlich einer Umsetzung in einen technischen Maßstab liefert. Dazu gehörten die Bestimmung der Reaktionsordnung der Reaktanden sowie die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktion.

4 Experimentelles

4.1 Katalysatorpräparation

Alle Goldkatalysatoren wurden mit Wasserstoftetrachloroaurat ($\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Goldsäure, 50 wt% Au), Fa. Chempur, Karlsruhe hergestellt. Als Trägermaterialien wurden verschiedene Aluminiumoxide mit den Produktbezeichnungen „Puralox SCFa-90“, „Puralox SCFa-90 NaO dotiert“ und „Puralox KR-90“ (alle Fa. Sasol) verwendet.

4.1.1 Eigenschaften der Trägermaterialien

Mit Puralox SCFa-90 und Puralox KR-90 wurden zwei unterschiedliche Aluminiumoxide der Firma Sasol als Trägermaterialien eingesetzt. In Tabelle 4-1 sind die Eigenschaften der beiden Aluminiumoxide aufgelistet.

Tabelle 4-1: Eigenschaften der verwendeten Trägermaterialien Puralox SCFa-90 und Puralox KR-90.

	Puralox SCFa-90	Puralox KR-90
Modifikation	γ/δ - Al_2O_3	δ/τ - Al_2O_3
BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	100	88
Kornverteilung	< 25 μm : 26,3 % < 45 μm : 55,8 % < 90 μm : 99,7 %	< 25 μm : 26,8 % < 45 μm : 54,0 % < 90 μm : 95,6 %
Porentyp	Mesoporen	Mesoporen
Porenradius / nm	8,0	12,4
Porenvolumen / ml g^{-1}	0,43	0,63
Schüttdichte / g ml^{-1}	0,6	0,3
Natriumoxidgehalt / %	0,00 % (undotiert) 0,37 % (Sasol dotiert)	0,03 %

Bei beiden Trägern handelt es sich um mesoporöse Aluminiumoxide mit ähnlichen BET-Oberflächen von ca. $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Unterschiede bestehen vor allem im Porenvolumen, der Schüttdichte und dem Natriumgehalt. Das Trägermaterial Puralox SCFa-90 wurde in zwei Varianten, einer natriumfreien und einer natriumoxiddotierten, erhalten. Die übrigen Parameter waren gleich.

4.1.2 Dotierung des Aluminiumoxids Puralox SCFa-90 mit basischen Metalloxiden

Zur Untersuchung des Einflusses von basischen Metalloxiden wurde das natriumfreie Puralox SCFa-90 mit verschiedenen Metalloxiden dotiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 1: Die benötigte Menge des korrespondierenden Metallnitrats wird in 1 ml deionisiertem Wasser gelöst und tropfenweise unter intensiver Durchmischung zu 2 g Puralox SCFa-90 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Trägermaterial 14 h bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und anschließend das Nitrat durch Calcinierung für 14 h bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ in das Oxid überführt.

Der Metalloxydgehalt wurde als Gewichtsanteil auf die Gesamträgermenge eingestellt. In Tabelle 4-2 sind die verwendeten Metallnitrats für die Trägerdotierungen angegeben.

Tabelle 4-2: Verwendete Metallnitrats und –oxide für die Dotierung von Puralox SCFa-90

Trägerbezeichnung	verwendetes Metallnitrat	resultierendes Metalloxyd
$\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Li}(\text{NO}_3)$	Li_2O
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}(\text{NO}_3)$	Na_2O
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}(\text{NO}_3)$	K_2O
$\text{Rb}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rb}(\text{NO}_3)$	Rb_2O
$\text{Cs}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cs}(\text{NO}_3)$	Cs_2O
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	MgO

Trägerbezeichnung	verwendetes Metallnitrat	resultierendes Metalloxid
CaO/Al ₂ O ₃	Ca(NO ₃) ₂	CaO
SrO/Al ₂ O ₃	Sr(NO ₃) ₂	SrO
La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	La(NO ₃) ₃	La ₂ O ₃
Sm ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Sm(NO ₃) ₃	Sm ₂ O ₃
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Ce(NO ₃) ₄	CeO ₂

4.1.3 Herstellung von Goldkatalysatoren

Für die Herstellung von Goldkatalysatoren mit den Deposition-precipitation Methoden wird eine Stammlösung von 10 g l⁻¹ Goldsäure (entspricht 5 g l⁻¹ Au) in deionisiertem Wasser verwendet. Für die Herstellung mit der incipient wetness Methode wird, wenn nicht anders angegeben, feste Goldsäure frisch im angegebenen Lösungsmittel gelöst.

4.1.3.1 Herstellung von Goldkatalysatoren mit der Deposition-precipitation Methode mit Natriumhydroxid als Fällungsmittel (DP NaOH)

AAV 2: 1,5 g Trägermaterial werden in 50 ml deionisiertem Wasser suspendiert, auf 70 °C temperiert und mit 0,1 M Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Die benötigte Menge der Goldsäurestammlösung wird ebenfalls in 50 ml deionisiertem Wasser gelöst, auf 70 °C temperiert und mit 0,1 M Natronlauge auf pH 7 eingestellt. Dann wird die Goldsäurelösung zu der Trägersuspension gegeben und erneut auf pH 7 eingestellt. Die resultierende Suspension wird für 2 h auf 70 °C temperiert. Anschließend wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und 10 ml einer Magnesiumcitrat Lösung (20 g l⁻¹ Trimagnesiumcitrat Nonahydrat) zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Danach wird der Katalysator über eine Glasfritte (Porosität 4) abgetrennt und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Der so erhaltene Precursor wird 14 h bei 80 °C getrocknet und in Anschluss 2 h bei 200 °C calciniert.

Der theoretische Goldgehalt der so hergestellten Katalysatoren beträgt 1 %. Der experimentell mittels ICP-AES bestimmte Goldgehalt war trotz genauer Einhaltung der Versuchsvorschrift sehr unterschiedlich und schwankte zwischen 0,3 und 0,6 %.

4.1.3.2 Herstellung von Goldkatalysatoren mit der Deposition-precipitation Methode mit Harnstoff (Urea) als Fällungsmittel (DP Urea)

AAV 3: 4 ml Goldsäurestammlösung werden zusammen mit 2 g Trägermaterial und 100 ml Harnstofflösung (0,21 M) in einen auf 80 °C temperierten Reaktor gegeben und 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und dann der Katalysator über eine Glasfritte (Porosität 4) abgetrennt und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Nach dem Trocknen für 14 h bei 80 °C und anschließender Calcinierung für 2 h bei 200 °C wird der fertige Katalysator erhalten.

Der theoretische Goldgehalt der so hergestellten Katalysatoren beträgt 1 %. Die experimentelle Bestimmung des Goldgehalts mittels ICP ergab jeweils eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

In Tabelle 4-3 sind die gemäß AAV3 hergestellten Goldkatalysatoren mit den verwendeten Volumina der Goldsäurestammlösung für die einzelnen Goldgehalte aufgeführt.

Tabelle 4-3: Verwendete Volumina der Goldsäurestammlösung für verschiedene Goldgehalte der Katalysatoren nach AAV 3.

Katalysator	Goldgehalt / %	Volumen der Goldsäurestammlösung / ml
Au-DPU_SCFa_0,1%	0,1	0,4
Au-DPU_SCFa_0,3%	0,3	1,2
Au-DPU_SCFa_0,5%	0,5	2,0
Au-DPU_SCFa_1%	1,0	4,0

Katalysator	Goldgehalt / %	Volumen der Goldsäure stammlösung / ml
Au-DPU_SCFa_1,5%	1,5	6,0
Au-DPU_SCFa_3%	3,0	12,0
Au-DPU_SCFa_4%	4,0	16,0
Au-DPU_SCFa_5%	5,0	20,0
Au-DPU_SCFa_6%	6,0	24,0
Au-DPU_SCFa_7%	7,0	28,0
Au-DPU_SCFa_8%	8,0	32,0
Au-DPU_SCFa_10%	10,0	40,0

Herstellung von Goldkatalysatoren für die Untersuchung des Einflusses des Harnstoff-/Goldverhältnis auf die Katalysatoraktivität

Für die Untersuchung des Einflusses des Harnstoff-/Goldverhältnis auf die Katalysatoraktivität wurden 0,1 % Goldkatalysatoren bei verschiedenen Stoffmengenverhältnissen hergestellt. Das Volumen der Harnstofflösung betrug in allen Fällen 100 ml. In Tabelle 4-4 sind die Konzentrationen der Harnstofflösungen für die verschiedenen Harnstoff-/ Goldverhältnisse aufgelistet.

Tabelle 4-4: Konzentrationen der verwendete Harnstofflösung zur Untersuchung des Harnstoff-/ Goldverhältnis

Katalysator	Harnstoff-/ Goldverhältnis	Konzentration der Harn- stofflösung / mmol l ⁻¹
Au-DPU_2000	2000	210
Au-DPU_1000	1000	105
Au-DPU_750	750	78,8
Au-DPU_500	500	52,5
Au-DPU_250	250	26,3
Au-DPU_100	100	13,1

4.1.3.3 Herstellung von Goldkatalysatoren mit der incipient wetness

Methode

AAV 4: 40,0 mg HAuCl_4 werden in 1 ml wässrigen Lösungsmittel gelöst und tropfenweise unter intensiver Durchmischung zu 2 g Trägermaterial gegeben. Nach beendeter Zugabe wird der Katalysator über Nacht bei 80 °C getrocknet und anschließend für 2 h bei 250 °C in einem Stickstoff-/Wasserstoffgemisch (95/5 v/v) reduziert. Der so erhaltene Katalysator besitzt einen theoretischen Goldgehalt von 1 %. Für andere Goldgehalte wurde jeweils die eingewogene Menge Wassestofftetrachloraurat variiert.

Die experimentelle Überprüfung des Goldgehalts mittels ICP-AES ergab für die so präparierten Katalysatoren eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten für Goldbeladungen zwischen 0,1 und 10 %.

Für die Untersuchung des Einflusses des in der Imprägnierlösung vorliegenden Goldkomplexes wurden die in Tabelle 4-5 aufgeführten Katalysatoren jeweils mit einem Goldgehalt von 0,3 % hergestellt.

Tabelle 4-5: Verwendete Imprägnierlösungen für Katalysatoren zur Untersuchung des Einflusses des in der Lösung vorliegenden Goldkomplexes.

Katalysator	Imprägnierlösung
Au-IW_01	HAuCl_4 gelöst in H_2O
Au-IW_02	HAuCl_4 gelöst in 2 M HCl
Au-IW_03	HAuCl_4 gelöst in 2 M NaCl
Au-IW_04	HAuCl_4 gelöst in 2 M HNO_3
Au-IW_05	Goldsäurelsg. + 0,2 M HCl*
Au-IW_06	Goldsäurelsg. + H_2O *
Au-IW_07	HAuCl_4 + 2,5 M KOH

*Es wurde eine Goldsäurestammlösung mit einen Goldgehalt von 25 g l^{-1} verwendet.

4.2 Test der Katalysatoren

Die in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren wurden in der Oxidation von Glucose mit molekularem Sauerstoff eingesetzt (Abbildung 4-1).

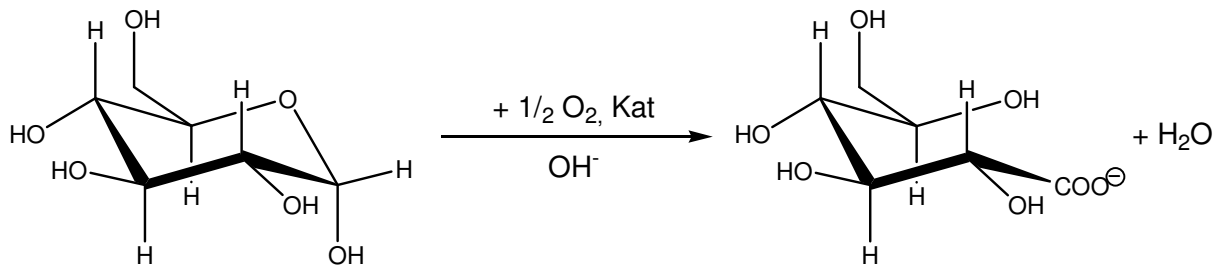


Abbildung 4-1: Reaktionsgleichung der heterogen katalysierten Glucoseoxidation.

Alle Reaktionen wurden in temperierten Glasreaktoren unter pH-Kontrolle durchgeführt. Bei der Untersuchung der Reaktionskinetik der Glucoseoxidation zu Gluconsäure wurden diverse Reaktionsparameter variiert und optimiert.

4.2.1.1 Allgemeiner Versuchsaufbau und Durchführung

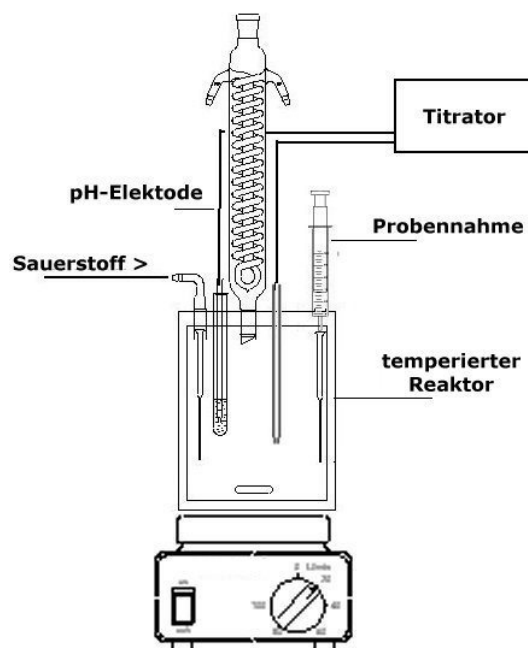


Abbildung 4-2: Versuchsaufbau der Glucoseoxidation.

Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Die Reaktion wird in einem thermostatisierten Glasreaktor ($V = 600 \text{ ml}$) mit vier Öffnungen und einem Rückflusskühler durchgeführt. Die Gaszufuhr erfolgt über eine Glasfritte. Zur Kontrolle und Regelung des pH-Wertes wird ein Titrator „Titroline alpha“ bzw. „Titroline alpha plus“ (Fa. Schott), eingesetzt. Die Probennahme erfolgt über eine Spritze durch ein Septum.

Zur Durchführung eines Versuches wird die benötigte Katalysatormenge in 450 ml deionisiertem Wasser suspendiert und auf die gewünschte Temperatur temperiert. Nach dem Einstellen des gewünschten pH-Wertes wird eine Lösung aus 9,91 g (entsprechen 50 mmol) Glucosemonohydrat in 30 ml deionisiertem Wasser zugegeben und mit 20 ml deionisiertem Wasser nachgespült. Mit Beginn der Sauerstoffeinleitung wird die pH-stat-Titration gestartet. Die Reaktion wird als beendet betrachtet, wenn kein weiteres Titrationsmittel mehr verbraucht wird. Während der Reaktion und am Ende werden Proben (ca. 1 ml) der Reaktionssuspension genommen und der Katalysator durch Filtration über einen Cellulosefilter (Chromafil® RC-20/25 (Fa. Macherey-Nagel) Porendurchmesser $0,2 \mu\text{m}$, Filterdurchmesser 25 mm) abgetrennt. Die flüssige Phase wird mit Reinstwasser (Milipore®-Wasser) verdünnt. Der Titrator zeichnet alle 5 min einen Datensatz bestehend aus vergangener Reaktionszeit, verbrauchtem Volumen Titrationsmittel und pH-Wert auf und überträgt ihn an einen Computer, der diese Werte speichert.

4.2.1.2 Glucoseoxidation mit Goldkatalysatoren

Die Standardreaktionsbedingungen der Glucoseoxidation mit Goldkatalysatoren sind in Tabelle 4-6 angegeben. Die eingesetzte Katalysatormenge wurde so gewählt, dass die Goldmenge im Reaktor zwischen 1,5 und maximal 6 mg lag. Typischerweise wurden 3 mg Gold in den Reaktor gegeben.

Tabelle 4-6: Standardreaktionsbedingungen der Glucoseoxidation mit Goldkatalysatoren

Temperatur	40 °C
pH-Wert	9
Glucoseanfangskonzentration	100 mM
Titrationmittel Natronlauge	2,5 M
Sauerstoffflussrate	500 ml min ⁻¹
Rührerdrehzahl	700 min ⁻¹
Reaktionsvolumen	500 ml

Für die Untersuchung der Mikrokinetik der Glucoseoxidation wurde der zuvor beschriebene Versuchsaufbau um ein Oximeter „Oxi 340i“ mit Sauerstoffelektrode „Cellox 325“ (beide Fa. WTW) erweitert. Mit Hilfe des Oximeters wurde die Sauerstoffkonzentration bzw. Sättigung der flüssigen Phase der Reaktion gemessen und aufgezeichnet. Zur Aufklärung der Mikrokinetik wurde ausgehend von den Standardreaktionsbedingungen jeweils einer der in Tabelle 4-7 angegebenen Reaktionsparameter variiert und sein Einfluss auf Aktivität, Selektivität und Sauerstoffkonzentration bestimmt.

Tabelle 4-7: Variation der Reaktionsparameter für die Versuche zur Untersuchung der Mikrokinetik

Eingesetzte Katalysatormenge	0,025 - 0,6 g
Glucoseanfangskonzentration	10 - 1000 mM
pH-Wert	7-11
Temperatur	20 – 60 °C
Natronlaugenkonzentration	2,5 – 10 M

4.2.1.3 Untersuchung der Langzeitstabilität

Für die Untersuchung der Langzeitstabilität der Katalysatoren wurde der Katalysator in einer Glucoseoxidation eingesetzt. Nach Erreichen des vollständigen Umsatzes wurde der Katalysator aus der Reaktionssuspension durch Filtration über eine Glasfritte (Porosität 4) abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Nacht getrocknet (70 °C) und erneut in der Glucoseoxidation eingesetzt. Vor dem ersten und nach dem letzten Einsatz wurde der Metallgehalt des Katalysators mittels ICP-AES untersucht, um ein eventuell aufgetretenes Leaching des Golds zu untersuchen.

Da es aufgrund der wiederholten Filtrationen zu Massenverlusten des Katalysators kommt, mussten in einigen Fällen zu Beginn der Versuchreihe mit einer Katalysatormenge gestartet werden, bei der nachweislich eine Stofftransportlimitierung des Sauerstoffs vorlag. Bei diesen Experimenten kam es dann im Verlauf der Einsätze zu einem Anstieg der Katalysatoraktivität, die nicht auf den Katalysator selbst sondern auf eine abnehmende Sauerstofflimitierung zurückzuführen ist.

4.3 Auswertung

Zur Auswertung der Reaktionen wurden Konzentrations-Zeit-Diagramme erstellt. Aus diesen Diagrammen wurden die Aktivität a , der Umsatz X sowie die Selektivität S bestimmt (Gl. 4-1-4.3).

$$a = \frac{n_{\text{Gluc}}}{m_{\text{Au}} t} \quad \text{Gl. 4-1}$$

$$X = \frac{n_{\text{Gluc}} \cdot 100}{n_{0, \text{Gluc}}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

$$S_i = \frac{n_i \cdot 100}{n_{0, \text{Gluc}}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Dabei ist n_{Gluc} die umgesetzte Stoffmenge Glucose, $n_{0,\text{Gluc}}$ die eingesetzte Stoffmenge Glucose, m_{Au} die Masse des sich auf der eingesetzten Katalysatormenge befindenden Goldes, i beschreibt das Produkt auf das die Selektivität bezogen wird und t die Reaktionszeit.

Um auch Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallgehalten miteinander vergleichen zu können, wurde die Aktivität als spezifische Aktivität auf den Metallgehalt der Katalysatoren bezogen.

Auf eine Berechnung von turnover frequencies (TOF) wurde in der Regel verzichtet. Für einen technischen Prozess wird die Aktivität immer auf die Gesamtmetallmengen bezogen, da die Metallkosten ein kritischer Faktor bei der Evaluierung der Wirtschaftlichkeit eines Prozesses sind.

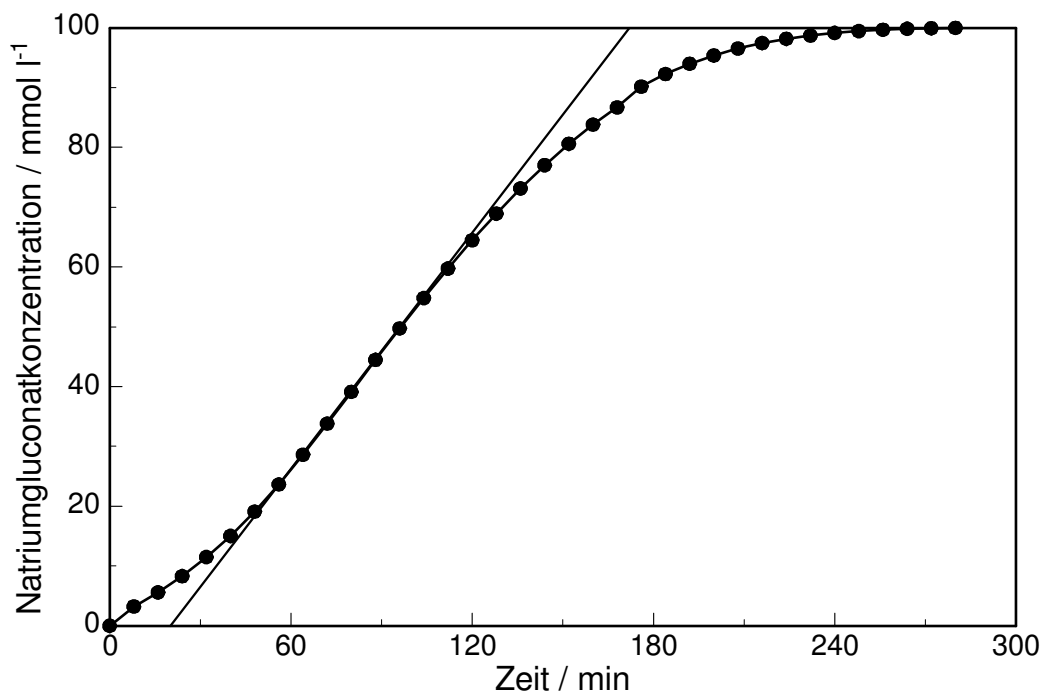


Abbildung 4-3: Typisches Konzentrations-Zeit-Diagramm eines 0,1 % Au/Al₂O₃ Katalysators mit Formierungsphase und der Ausgleichsgeraden aus deren Steigung die maximale Aktivität bestimmt wird.

Die Gluconatkonzentration in den Konzentrations-Zeit Diagrammen wurde direkt aus den Titrationskurven gewonnen. Dies ist zulässig, weil die Selektivität

der Goldkatalysatoren zu Gluconsäure in allen Fällen mehr als 99 % betrug. Die Aktivität der Katalysatoren wurde grafisch aus dem Konzentrations-Zeit-Diagramm, wie in Abbildung 4-3 gezeigt, bestimmt. Bei den Aktivitäten, die zum Vergleich der Katalysatoren herangezogen wurden, handelt es sich um maximale Aktivitäten, das heißt, die Formierungsphase (siehe Kapitel 7.6), die einige Katalysatoren zeigten, wurde nicht berücksichtigt.

Zur Auswertung der Versuche zur Ermittlung der Mikrokinetik der Glucoseoxidation wurde mit Hilfe des Potenzansatzes ein Geschwindigkeitsgesetz formuliert, das den Verlauf der Glucoseabnahme während der Reaktion beschreibt. In Gl. 4-4 ist das schematische Geschwindigkeitsgesetz für die Glucoseoxidation angegeben.

$$r = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c_{\text{Gluc}}^m \quad \text{Gl.4-4}$$

Dabei ist r die Reaktionsgeschwindigkeit, k die Geschwindigkeitskonstante und m die Reaktionsordnung.

4.4 Analyse- und Charakterisierungsmethoden

4.4.1 HPLC-Analytik

Die Analytik erfolgte über ein HPLC-System bestehend aus Pumpe „LC 10 AT VP“, Autosampler „SIL-10 AV“ (5 µl Probenaufgabevolumen, variable Probenschleife), UV-Detektor „SPD-10 AV“, Brechungsindexdetektor (RI-Detektor) „RID-6A“ (alle Fa. Shimadzu) und Säulenofen (Fa. Techlab). Zur Steuerung per PC wurde das zugehörige Programm „LC 10“ (Fa. Shimadzu, Duisburg) genutzt. Als stationäre Phase wurde eine der folgenden Säulen eingesetzt: Luna Amino 5 µ (Fa. Phenomenex); Grom Sil 80 Amino-3CP (Fa. Grom); Whatmann Partisil 10 µ SAX (Fa. Phenomenex). Für die Messung wurde die gefilterte Probe aus der Reaktion mit Milipore®-Wasser verdünnt, so dass die Konzentration der Hauptkomponente 5 mM betrug.

4.4.1.1 Bestimmung der Reaktionsprodukte der Oxidation von Glucose

Bei der Oxidation von Glucose können viele Produkte entstehen (siehe Kapitel 2.2.1). Bei der bevorzugten Oxidation an der C1-Position entsteht Gluconsäure, aus der durch Weiteroxidation an der C6-Position zunächst Guluronsäure und anschließend die Dicarbonsäure Glucarsäure entsteht. Erfolgt die Weiteroxidation an der C2- oder C5-Position entsteht 2-Keto-Gluconsäure bzw. 5-Keto Gluconsäure. Wird Glucose an der C6-Position anstelle der C1-Position oxidiert, entsteht Glucuronsäure (vgl. Abbildung 2-1). Die Schwierigkeit bei der Analytik der Zuckersäuren besteht darin, dass sich die Zuckersäuren untereinander sehr ähnlich sind. Sie zeigen auf vielen HPLC-Phasen oft ein sehr ähnliches Retentionsverhalten und sind daher kaum voneinander und von Glucose zu trennen. Am stärksten ausgeprägt ist dieses Verhalten bei Glucuron- und Guluronsäure. Auf keiner der verwendeten Trennphasen war eine vollständige Trennung der beiden Substanzen zu erzielen. Hinzu kommt, dass für Guluronsäure keine chemische Synthese bekannt und sie daher auch nicht kommerziell erhältlich ist. Demzufolge steht für diese Substanz kein Standard zur Verfügung und die Konzentration von Guluronsäure konnte nicht quantitativ bestimmt, sondern nur anhand der Peakflächen im UV-Detektor abgeschätzt werden. Dazu wurde die Konzentration mit Hilfe der für Glucuronsäure erhaltenen Gleichung bestimmt. Diese Auswertung ist zwar fehlerbehaftet, die Substanzen sind sich jedoch so ähnlich, dass zu erwarten ist, dass auch die UV-Absorption ähnlich ist. Aufgrund der hohen Selektivität von Goldkatalysatoren für Gluconsäure stellte dieses Trennproblem für die vorliegende Arbeit kein Hindernis dar.

Zur Trennung der Zuckersäuren wurden zwei unterschiedliche Aminophasen sowie eine SAX-Ionenaustauscherphase verwendet. Die erste verwendete Aminophase war die „Luna Amino 5 μ m“ (Fa. Phenomemex). Die Säule wurde im reversed-phase Modus mit 20 mM Phosphorsäure (pH 2,1) als Laufmittel mit einer Flussrate von 0,75 ml min⁻¹ betrieben. In Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 ist die Trennung der Substanzen anhand von Chromatogrammen der Produktstandards des RI- und UV-Detektors gezeigt. In Abbildung 4-4 ist nur das Chromatogramm eines Glucosestandards gezeigt.

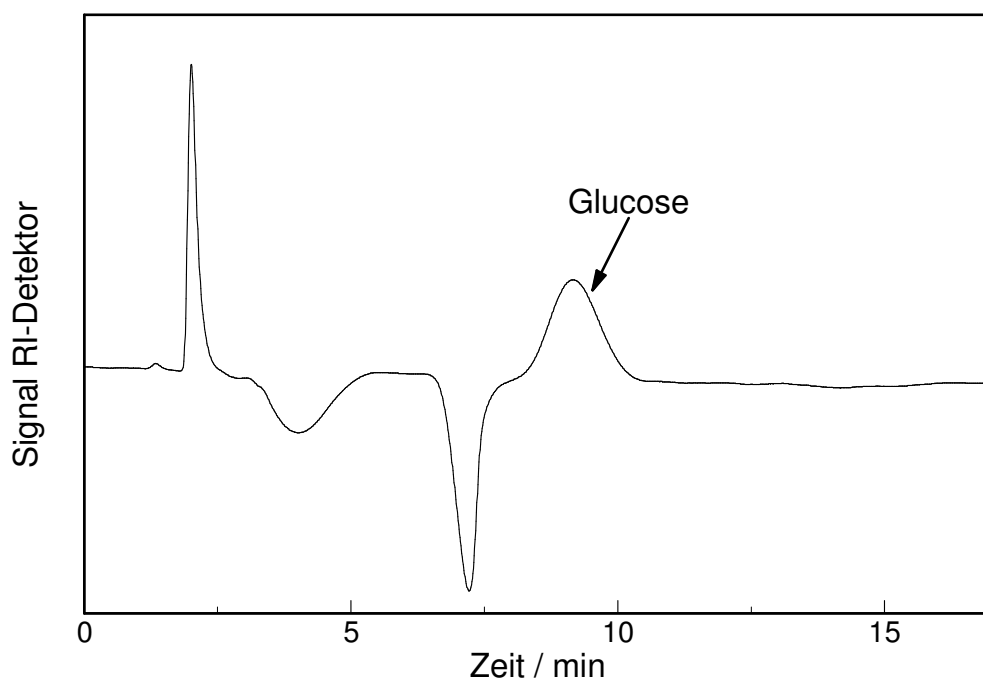


Abbildung 4-4: Beispielchromatogramm der Aminophase Luna Amino 5 μ (RI-Detektor): Standard mit Glucose (5 mM).

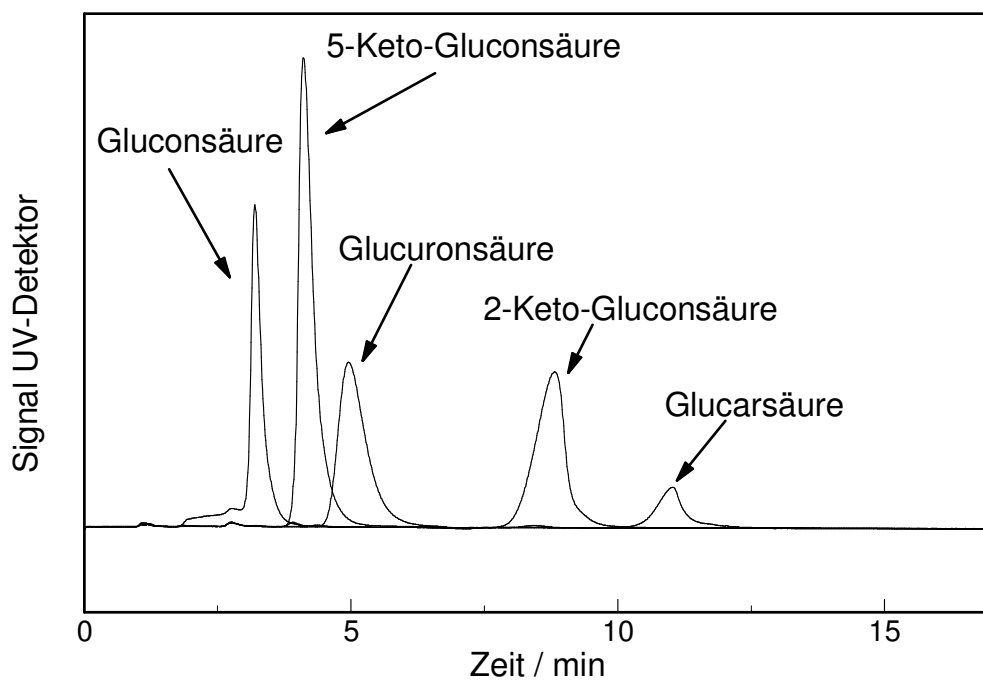


Abbildung 4-5: Beispielchromatogramm der Aminophase Luna Amino 5 μ (UV-Detektor): Standards mit Gluconsäure, Glucuronsäure, 2-Keto-Gluconsäure, 5-Keto-Gluconsäure (jeweils 5 mM) und Glucarsäure (1 mM).

Auf die Darstellung der übrigen möglichen Oxidationsprodukte wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Der Glucosepeak ist in jedem Fall grundliniengetrennt von den übrigen Oxidationsprodukten.

Die Trennung der Produkte der Glucoseoxidation ist mit dieser Aminophase sehr gut. Der Nachteil dieser Säule liegt allerdings in ihrer begrenzten Haltbarkeit. So kommt es nach 4 – 6 Wochen der Verwendung unabhängig vom Probenaufkommen zu einem massiven Druckanstieg, der durch keinerlei Maßnahmen zu beheben ist. Daher muss spätestens alle sechs Wochen eine neue Säule verwendet werden, was aus Kostengründen inakzeptabel ist.

Daher wurde eine weitere Aminophase „Grom Sil 80 Amino-3CP (Fa. Grom-Sil) unter sehr ähnlichen Bedingungen (Eluent = 20 mM Phosphorsäure, Flussrate $0,4 \text{ ml min}^{-1}$) getestet. In Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 sind Beispielchromatogramme von RI- und UV-Detektor dieser Säule zu sehen. Auch hier wurde auf die Darstellung der Zuckersäuren im RI-Chromatogramm verzichtet. Die Bestimmung von Glucose gestaltet sich bei der Verwendung dieser Säule schwierig, da der Glucosepeak wie in Abbildung 4-6 zu erkennen von 2 negativen Peaks überlagert wird, die vom in der Probe enthaltenen Wasser stammen. Auch durch Änderung des pH-Wertes des Eluenten im Bereich zwischen pH 2,1 und 4,6 konnte keiner dieser Peaks soweit verschoben werden, dass der Glucosepeak ohne Beeinträchtigung ausgewertet werden konnte. Zwar bietet die LC 10-Software die Möglichkeit der Subtraktion einer reinen Wasserprobe von der zu bestimmenden Probe, es traten aber insbesondere bei sehr geringen Glucosekonzentrationen Abweichungen auf, die nicht zu vernachlässigen waren. Daher ist es bei Verwendung dieser Säule nicht möglich, die eventuell noch in den Proben vorhandene Restglucose zu quantifizieren, so dass nur qualitative Aussagen möglich waren. Von den Peaks der übrigen Oxidationsprodukten war der Glucosepeak auch in diesem Fall getrennt.

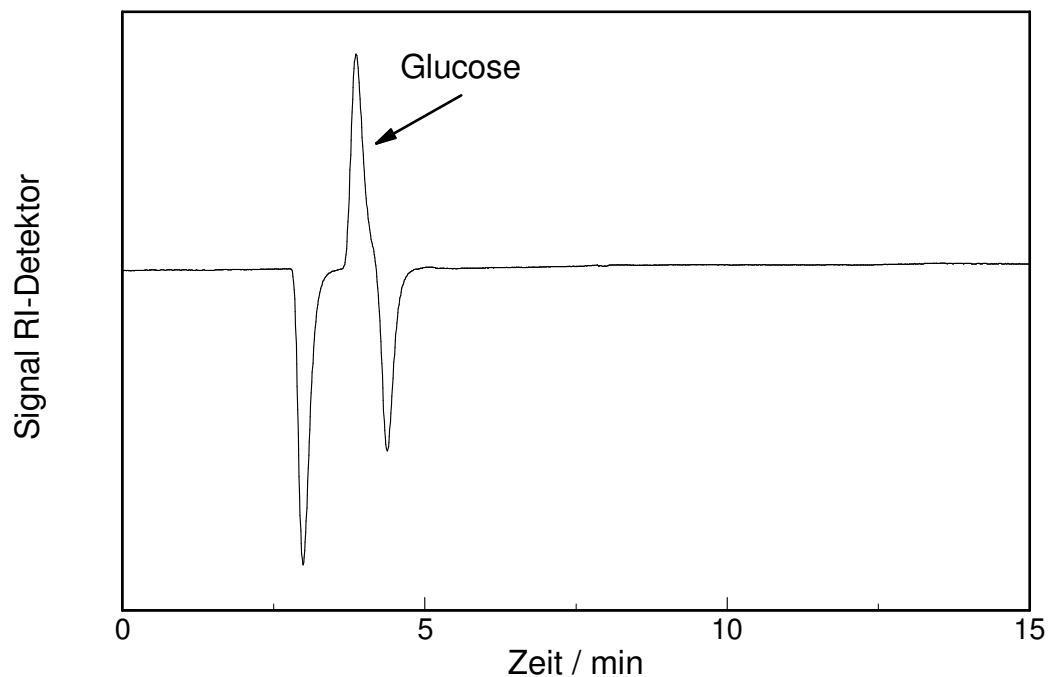


Abbildung 4-6: Beispielchromatogramm der Aminophase Grom Sil Amino-3CP (RI-Detektor): Standard mit Glucose (5 mM).

Die Grom Sil 80 Amino-3CP zeigte ein deutlich besseres Stabilitätsverhalten als die Luna Amino 5 μ . Allerdings waren die Retentionszeiten der Substanzen nicht völlig stabil. Im Verlauf der Zeit wurden die Retentionszeiten insgesamt zu früheren Zeiten verschoben. Dies geschah aber für alle Substanzen im gleichen Maß, so dass sich an der Reihenfolge der Elution und der Trennung nichts änderte. Aufgrund der schlechten Abtrennung des Glucosepeaks vom Wasserpeak und dem daraus resultierenden Fehler bei der Glucosebestimmung war diese Säule zur Bestimmung der Glucosekonzentration ungeeignet und wurde nicht eingesetzt.

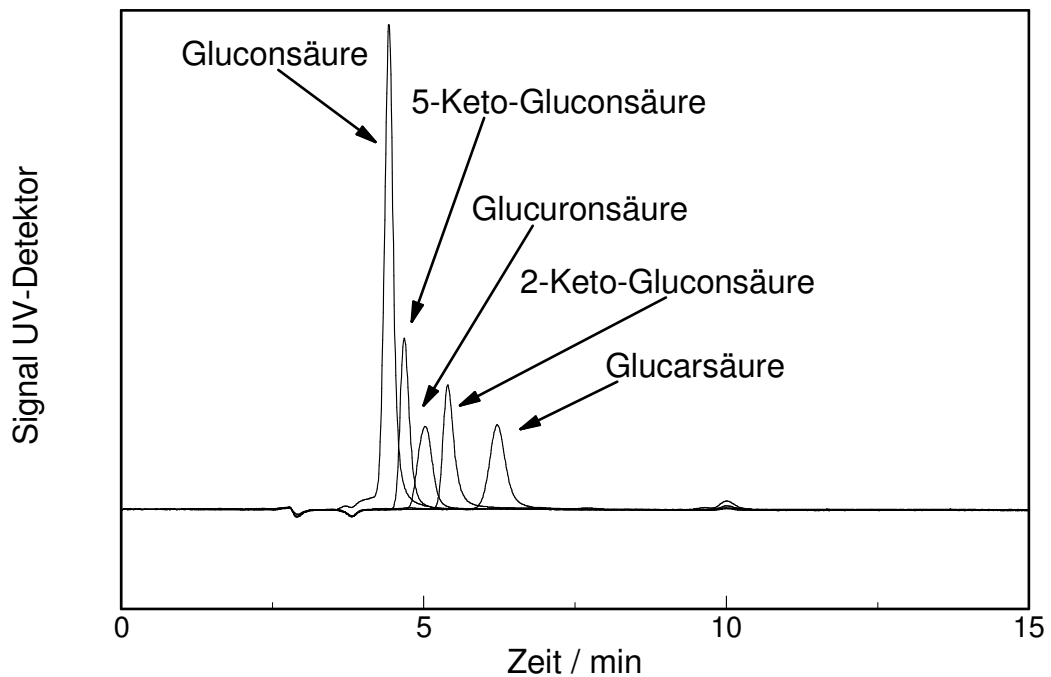


Abbildung 4-7: Beispielchromatogramm der Aminophase Grom Sil Amino-3CP (UV-Detektor): Standards mit Gluconsäure (5 mM), Glucuronsäure, 2-Keto-Gluconsäure, 5-Keto-Gluconsäure und Glucarsäure (jeweils 1 mM).

Die dritte verwendete Säule war eine Ionentauschersäule Whatman Partisil 10 μ SAX (Fa. Phenomenex). Auch diese Säule wurde unter sehr ähnlichen Bedingungen mit 20 mM Phosphorsäure (Flussrate 1,0 ml min⁻¹) verwendet. Beispielchromatogramme von Standards der Zuckersäuren sind in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 zu sehen. Glucose kann mit dieser Säule sehr gut quantifiziert werden, da eine ausreichende Trennung vom Wasserpeak vorhanden ist. Auch die Peaks der Zuckersäuren sind im RI-Chromatogramm vom Glucose-peak grundliniengetreunt. Die Zuckersäuren werden sehr gut voneinander getrennt und können sehr gut quantifiziert werden. Der größte Vorteil dieser Säule ist ihre deutlich längere Lebensdauer.

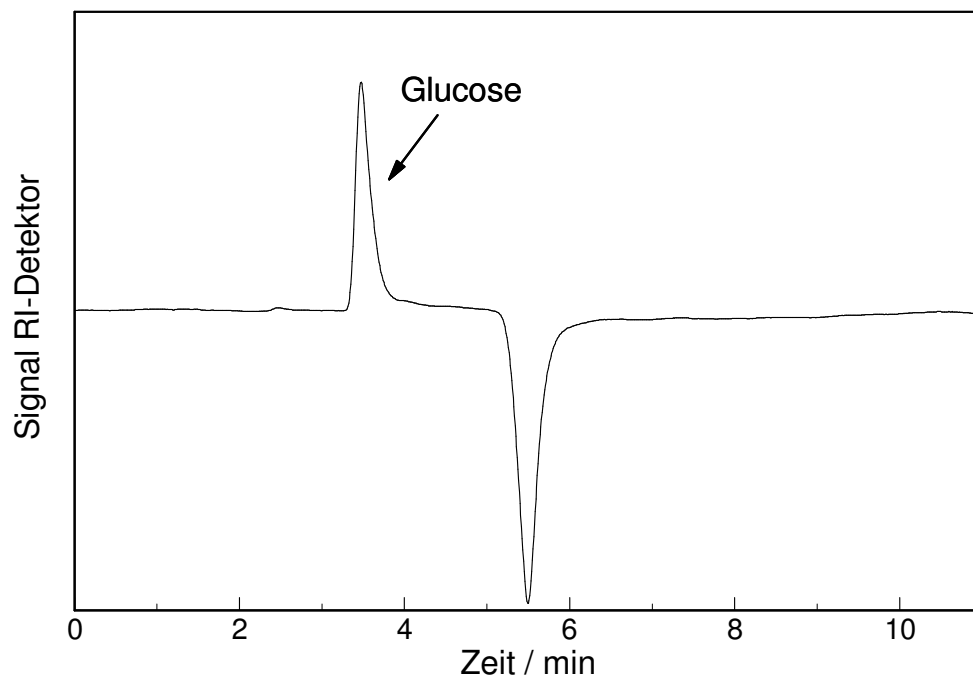


Abbildung 4-8: Beispielchromatogramm der Ionenaustauscherphase Partisil 10 μ SAX (RI-Detektor): Standard mit Glucose (5 mM).

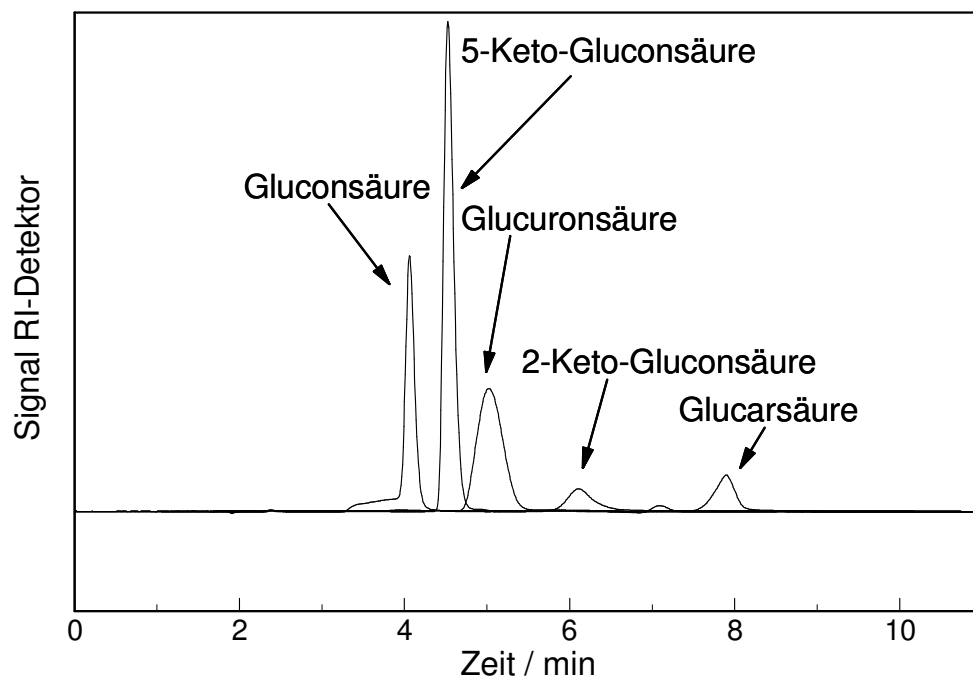


Abbildung 4-9: Beispielchromatogramm der Ionenaustauscherphase Partisil 10 μ SAX (UV-Detektor): Standards mit Gluconsäure (5 mM), Glucuronsäure, 2-Keto-Gluconsäure, 5-Keto-Gluconsäure und Glucarsäure (jeweils 1 mM).

4.4.1.2 Zusammenfassung HPLC

Die Analytik der Reaktionsprodukte der Glucoseoxidation ist ein sehr anspruchsvolles Trennproblem. Grundsätzlich kann eine Trennung der Substanzen nur unter Verwendung von Aminophasen bzw. aminierten Ionenaustauscherphasen mit phosphathaltigen Eluenten erfolgen. Dabei zeigen die verschiedenen Aminophasen jedoch sehr unterschiedliche Lebensdauern. Der zu verwendende pH-Wert liegt mit pH 2,1 an der unteren Grenzen dessen, was die meisten Aminophasen tolerieren. Der Grund für die Verwendung des niedrigen pH-Wertes ist die Glucarsäure. Eine Erhöhung des pH-Wertes auf pH 3 sorgt dafür, dass die Substanz erheblich später oder gar nicht eluiert wird. Die Retentionszeiten der übrigen Zuckersäuren werden nicht so stark vom pH-Wert des Eluenten beeinflusst und können auch bei pH-Werten bis pH 5 problemlos getrennt werden. Eine weitere Herausforderung stellt grundsätzlich die Auswertung des Glucosepeaks dar, da hier negative Peaks aus der Probenmatrix stören. Die negativen Peaks zeigen meist eine Verschiebung mit der Lebensdauer der Säule.

Grundsätzlich sind die Bedingungen, die zu Trennung von Zuckersäuren erforderlich sind, sehr drastisch, so dass mit einer verminderten Lebensdauer (< 1 Jahr) der Säulen gerechnet werden muss.

Mit den Säulen Luna Amino 5 μ und der Partisil 10 μ SAX konnte eine zufriedenstellende Trennung der auftretenden Produkte erzielt werden. Auf beiden Säulen konnten alle Peaks reproduzierbar getrennt werden. Bei einer Verdünnung der Proben auf eine Konzentration von maximal 5 mmol l⁻¹ Glucose bzw. Gluconsäure konnten beide Detektoren mit einer 1-Punkt-Kalibrierung ausreichend gut kalibriert werden und das Ansprechverhalten beider Detektoren lag im linearen Bereich. Mit dieser Verdünnung konnte Glucose bis zu einem Restgehalt von 0,05 mmol l⁻¹ gut bestimmt werden. Das entspricht einem Restgehalt von 1 mmol l⁻¹ Glucose bei einer Ausgangskonzentration von 100 mmol l⁻¹. Aufgrund der längeren Haltbarkeit ist dabei die Partisil-Säule zu bevorzugen.

4.4.2 Bestimmung des Metallgehaltes mittels ICP-AES

Zur Bestimmung des Metallgehaltes der Katalysatoren erfolgt zunächst ein Mikrowellenaufschluss mit einer Aufschlussmikrowelle „MLS-1200 MEGA ETHOS“ (Fa. MLS). Aus den dabei erhaltenen Lösungen wird dann der Metallgehalt mittels einer ICP-AES „GBC Integra XM“, (Fa. GBC) bestimmt.

4.4.2.1 Aufschluss der Katalysatoren

Die Einwaage des aufzuschließenden Katalysators wird so gewählt, dass die aus dem Aufschluss resultierende Lösung etwa einen Goldgehalt zwischen 10 und 50 mg l⁻¹ hat (ca. 50 – 400 mg Katalysator). Der eingewogene Katalysator wird zusammen mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure (Suprapur, Fa. Merck), 2 ml konzentrierter Salzsäure (zur Analyse, Fa. Merck) und 5 ml 40 % Flusssäure (Suprapur, Fa. Merck) in einen Mikrowellenaufschlussbehälter „HPS-100/10“ (Fa. MLS) gegeben und mit Schutzring, Berstdeckel, Adapterplatte und Tellerfeder versehen in den Rotor „HPR 1000/6“ (Fa. MLS) gestellt. Insgesamt können 6 Proben während eines Aufschlusses aufgeschlossen werden. Der Aufschluss erfolgt unter Temperaturkontrolle (Temperatursensor ATC-CE, Fa. MLS) mit dem in Tabelle 4-8 angegebenen Programmparametern.

Tabelle 4-8: Programmparameter für Mikrowellenaufschluss von Katalysatoren

Programmschritt	Dauer / min	Leistung / W	max. Temperatur / °C
1	3	250	120
2	1	0	120
3	20	500	135
4*	15	0	

*Ventilationsphase

Die Aufschlüsse wurden so durchgeführt, dass jeweils verschiedene Katalysatoren für eine Doppelbestimmung aufgeschlossen wurden. Nach beendetem Aufschluss wurden die abgekühlten Behälter dem Rotor entnommen, die Aufschlusslösung in 50 bzw. 100 ml Messkolben aus PP umgefüllt und mit

Milipore®-Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt.

4.4.2.2 Bestimmung des Metallgehaltes mittels ICP-AES

Die Bestimmung der Metallgehalte der Aufschlusslösungen erfolgt mittels ICP-AES. Das Gerät „GBC Integra XM“ (Fa. GBC) wird mit Argon 4.8 (Fa. Linde) betrieben. Zur Kalibrierung des Monochromators wird eine Kupfer(II)acetatlösung ($5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cu}$) eingesetzt. Die für die Bestimmung der einzelnen Metalle verwendeten Wellenlängen sowie deren Konzentrationsbereiche bei der Kalibrierung sind in Tabelle 4-9 angegeben. Vor der ersten Messung jedes Elementes in einer Serie von Proben wird mit fünf Standards im angegebenen Konzentrationsbereich kalibriert. In den Proben kann immer nur ein Element gleichzeitig gemessen werden.

Tabelle 4-9: Verwendete Wellenlängen zur Bestimmung verschiedener Elemente mittels ICP-AES

Element	Hauptwellenlänge / nm	Nebenwellenlänge / nm	Konzentrationsbereich / mg l^{-1}
Gold (Au)	242,797	267,595	1 – 75
Natrium (Na)	589,592	588,995	2,5 – 50

4.4.3 Temperatur programmierte Reduktion (TPR)

Zur Charakterisierung der Katalysatoren mittels Temperatur programmierter Reduktion wird ein „TPR/TPD 2900“ (Fa. Micromeritics) mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Zur Bestimmung der Reduktionstemperatur eines Katalysators werden je nach Metallgehalt zwischen 100 und 800 mg des unreduzierten Katalysatorprecursors in ein Quarzprobenröhrchen eingewogen und mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} von Raumtemperatur auf 320 °C in einem Argon/Wasserstoffgemisch (95:5 v/v) geheizt. Das Detektorsignal und die Temperatur im Probenraum werden von einem Computer aufgezeichnet und gespeichert.

4.4.4 Bestimmung der BET-Oberfläche

Die Bestimmung der BET-Oberfläche der Trägermaterialien erfolgte mittels Gasadsorption zu einem als Single-Point Bestimmung mit dem „TPR/TPD 2900“ (Fa. Micromeritics) und zum anderen als Mehrpunktbestimmung mit dem Belsorp Mini II (Fa. Bel).

Zur Bestimmung der BET-Oberfläche mittels Single-Point Gasadsorption wurde vor jeder Messung eine Kalibrierung durchgeführt. Dazu wurde das leere Probenrohr in das Gerät eingesetzt und die auch zur Messung eingesetzte Gasmischung aus Stickstoff in Helium (30/70 v/v) durch das Probenrohr geleitet. Dann wurden jeweils dreimal 1, 2, 3, 4 und 5 ml Stickstoff mit einer Gaspritze durch das Septum aufgeben. Anschließend werden die erhaltenen Peakflächen gegen das aufgegebene Volumen aufgetragen.

Zur Probenvorbereitung werden etwa 500 mg Probe in ein Probenröhrchen eingewogen und mittels eines Temperaturprogramms (5 K min^{-1} auf 90 °C , $60\text{ min } 90\text{ °C}$, 10 K min^{-1} 350 °C , $350\text{ min } 350\text{ °C}$) in einem Heliumstrom ausgeheizt. Anschließend werden ca. 50 mg der vorbehandelten Probe in eine getrocknetes Probenröhrchen gegeben und kurz erneut im Heliumstrom ausgeheizt (5 K min^{-1} 90 °C , $5\text{ min } 90\text{ °C}$, 10 K min^{-1} 350 °C , $5\text{ min } 350\text{ °C}$).

Für die eigentliche Messung wird das Trägergas auf eine Mischung aus Stickstoff in Helium (30/70 v/v) umgestellt. Nach Erreichen einer stabilen Grundlinie wird das Probenrohr in ein Bad aus flüssigem Stickstoff getaucht. Es kommt zu einer Signaländerung durch Stickstoffadsorption auf dem Trägermaterial. Wird erneut eine stabile Grundlinie erreicht, wird das Stickstoffbad entfernt und das Probenrohr zu Erwärmung sofort in ein Wasserbad (Raumtemperatur) getaucht. Der adsorbierte Stickstoff wird desorbiert und erzeugt einen Peak. Die Messung wird insgesamt dreimal durchgeführt. Über die vorher durchgeführte Kalibrierung kann das Volumen des adsorbierten Stickstoffs bestimmt und daraus gemeinsam mit der Umgebungstemperatur und dem -druck dann die BET-Oberfläche des Trägermaterials berechnet werden.

Zur Bestimmung der BET-Oberfläche mittels Mehrpunktbestimmung mit dem Belsorp Mini II wird zunächst die Probe für 2 h bei ca. 100 °C im Ofen ausgeheizt. Dann werden ca. 50 mg Probe in ein trockenes Probenröhrchen eingewogen und unter Vakuum für 2 h bei 200 °C ausgeheizt. Danach wird, ohne das Probenröhrchen vom Gerät zu entfernen, die Messung gestartet. Die BET-Oberfläche wird zusammen mit dem Porenvolumen aus der erhaltenen Adsorptionsisotherme durch Auswertung mit der Belsorp Analysensoftware erhalten.

Die mit den beiden Geräten erhaltenen BET-Oberflächen für ein bestimmtes Trägermaterial stimmen sehr gut überein.

4.4.5 TEM-Analyse

Die TEM-Analysen wurden am Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock, Außenstelle Berlin, durchgeführt. Dazu wurden die Proben direkt auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfergrid Mesh 300 präpariert. Die Untersuchung der Proben erfolgte mit einem Transmissionselektronenmikroskop CM20STWIN (LaB₆). Die Beschleunigungsspannungen lagen bei 160 und 200 kV.

5 Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation

In dieser Arbeit sollten Präparationsmethoden für Goldkatalysatoren entwickelt werden, die zu hochaktiven, hochselektiven und langzeitstabilen Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation führen. Dazu wurden zwei grundsätzlich verschiedene Arten der Präparation verwendet. Zum einen der Präparationsweg über die Auffällung der Aktivkomponente auf den Träger mittels deposition-precipitation und zum anderen eine Imprägnierung des Trägermaterials, bei der das Porenvolumen mit der Imprägnierlösung gefüllt wird (incipient wetness). Als Trägermaterial kamen zwei verschiedene Aluminiumoxide (Puralox SCFa-90 und Puralox KR-90) zum Einsatz. Durch Dotierung des Trägermaterials Puralox SCFa-90 mit verschiedenen Oxiden von Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallen konnte eine deutliche Verbesserung erreicht werden. Des Weiteren wurde die Katalysatorpräparation im Rahmen eines Scale-ups soweit entwickelt, dass eine Präparation von Katalysatorchargen bis in den Bereich von mehreren 100 g möglich ist.

5.1 Deposition-precipitation Methoden

5.1.1 Mechanismus

Die am weitesten verbreitete Methode zur Präparation von geträgerten Goldkatalysatoren ist die deposition-precipitation Methode mit Natriumhydroxid als Fällungsmittel (DP NaOH), die von Haruta Mitte der 1980er Jahre beschrieben wurde. Deposition-precipitation Methoden beruhen auf dem Verhalten vieler Metalle, in Gegenwart von Basen in wässrigen Medium schwerlösliche Hydroxide oder hydratisierte Oxide zu bilden. Daher wird bei einer Suspension bestehend aus dem Trägermaterial und einem löslichen Metallsalz solange der pH-Wert durch Zusatz einer Base (oft Natriumhydroxid bzw. -carbonat oder Ammoniak) erhöht, bis das Metall als Hydroxid auf dem Träger ausfällt. Im Falle von Goldkatalysatoren wird im Rahmen der von Haruta entwickelten Methode vorzugsweise Natronlauge als Fällungsreagenz verwendet. Daher wird diese Methode auch als DP NaOH Methode bezeichnet.

Der schematische Ablauf dieser Präparationsmethode ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

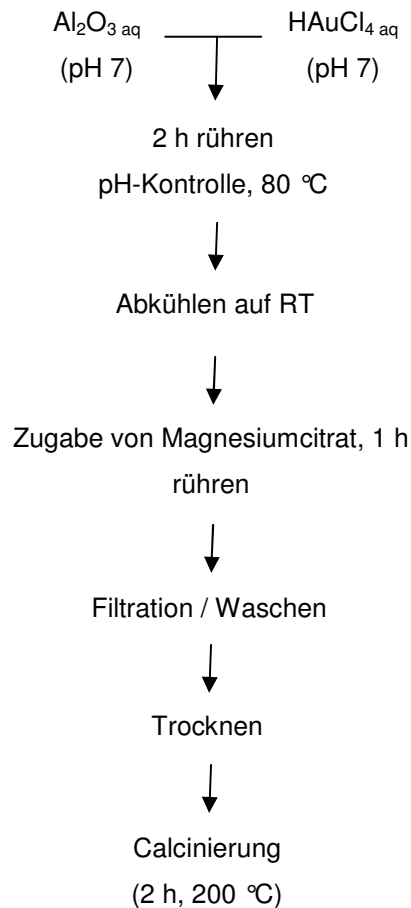


Abbildung 5-1: Schematischer Darstellung der deposition-precipitation Methode mit Natronlauge als Fällungsmittel (DP NaOH)

Dabei wird zunächst das Trägermaterial in Wasser suspendiert, der pH-Wert der Suspension auf pH 7 eingestellt und auf 80 °C temperiert. Der pH einer Goldsäurelösung wird ebenfalls auf pH 7 eingestellt und ebenfalls auf 80 °C temperiert. Dann werden die Trägersuspension und die Goldsäurelösung vereinigt und unter pH-Konstanz 2 h bei 80 °C gerührt. Danach wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Magnesiumcitratlösung zugesetzt. Der Katalysator wird abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Nach abschließender Calcinierung wird der Katalysator in seiner aktiven Form erhalten.

Die Funktion des Magnesiumcitrats ist bislang nicht vollständig geklärt. Nach Haruta [65] soll Magnesiumcitrat bei bestimmten Titandioxid- und Magnesiumoxidträgern die Menge des abgeschiedenen Goldes erhöhen als auch durch Verhinderung der Koagulation während der Calcinierung zu kleineren Goldpartikeln führen und damit die Aktivität steigern (vgl. Kapitel 2.1.3). Außerdem vermutete Kung [148], dass das Citrat anion als starker Ligand mit den Chloridliganden in den Hydroxychlorogold(III)-Komplexen konkurrieren könnte. Werden die Chloridliganden durch Citrat ersetzt, könnte dadurch die Bildung von Goldclustern vor der Calcinierung verhindert werden. Ferner kann Citrat auch als Reduktionsmittel für Gold(III)-Verbindungen wirken. In [69] wurde der Einfluss von Magnesiumcitrat auf die Aktivität von Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation untersucht und dabei festgestellt, dass der Zusatz von Magnesiumcitrat während der Präparation von Aluminiumoxid geträgerten Goldkatalysatoren zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität der resultierenden Katalysatoren führt. Der Nachteil der DP NaOH Methode liegt in ihrer geringen Reproduzierbarkeit [67, 69].

Die Präparationsmethode DP NaOH erwies sich im Hinblick auf einen technischen Prozess als ungeeignet für die Präparation von Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation. In Abbildung 5-2 sind die theoretischen und tatsächlichen Goldgehalte einer Reihe von fünf Katalysatoren dargestellt, die mit der DP NaOH Methode unter identischen Bedingungen hergestellt wurden. Es ist klar zu erkennen, dass der Goldgehalt mit dieser Präparationsmethode nicht reproduzierbar ist und während der Präparation hohe Goldverluste von bis zu 70 % des eingesetzten Goldes auftreten. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das Fällungsmittel verändert und die Natronlauge durch Harnstoff (Urea) ersetzt.

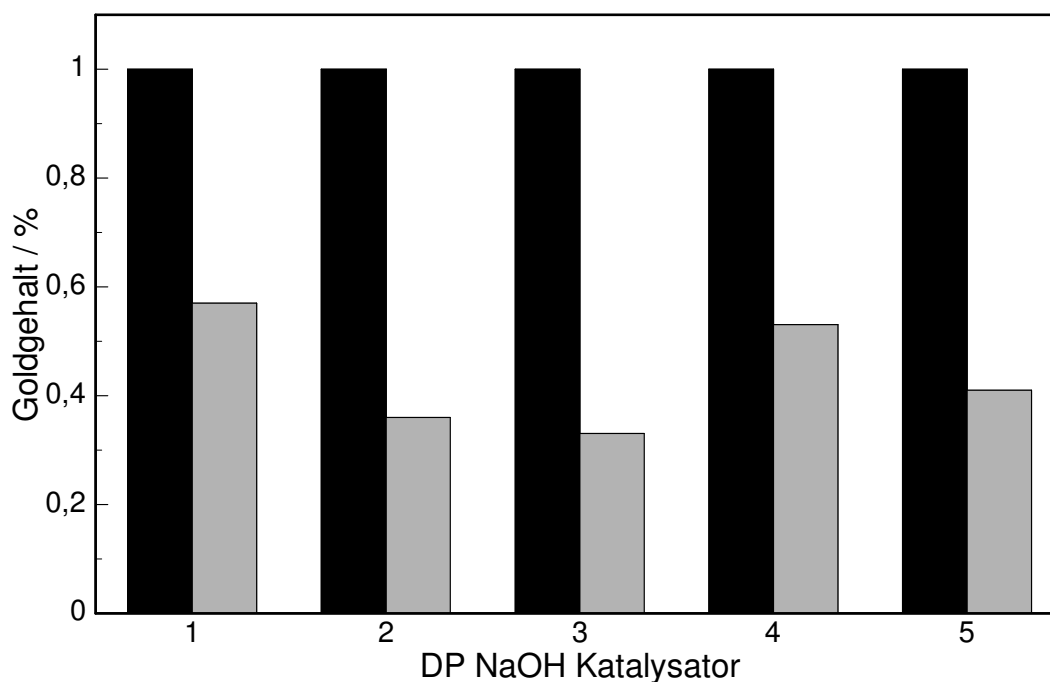
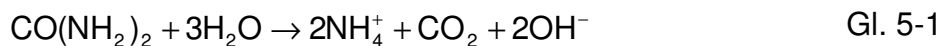


Abbildung 5-2: Theoretische (■) und experimentell bestimmte (■) Goldgehalte von fünf Katalysatoren Au/Al₂O₃), die unter identischen Bedingungen mit der DP NaOH Methode hergestellt wurden.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Harnstoff langsam zu CO₂ und Ammoniak (Gl. 5-1), was zu einem langsamen und kontinuierlichen Anstieg des pH-Werts führt. Auf Grund seines kontinuierlichen und langsamen Anstiegs ist der pH-Wert innerhalb der Suspension sehr homogen. Daher wird diese Methode, die ursprünglich von Geus [74] entwickelt wurde, auch homogene Fällung genannt.



In [149] wird auch folgende Reaktion postuliert (Gl.5-2)



Der schematische Ablauf der Präparationsmethode DP Urea ist in Abbildung 5-3 dargestellt. Bei dieser Herstellungsmethode werden die Goldsäurelösung und das Trägermaterial zusammen in eine Harnstofflösung gegeben und für 20 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur

abgekühlt, der Katalysator abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Durch abschließende Calcinierung wird der Katalysator in seiner aktiven Form erhalten.

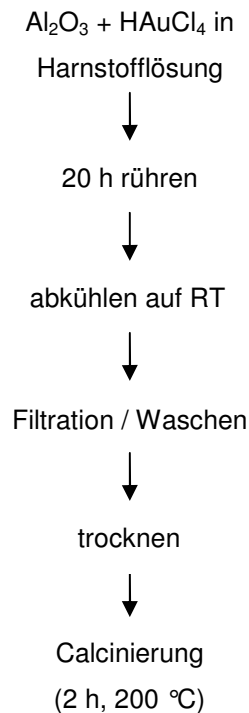


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der deposition-precipitation Methode mit Harnstoff als Fällungsmittel (DP Urea)

Die deposition-precipitation mit Harnstoff als Fällungsmittel wurde zwar erstmals von Haruta [150] 1985 patentiert, jedoch wird sie von ihm in der Literatur als ungeeignet für die Präparation aktiver Goldkatalysatoren beschrieben [151]. In der aktuellen Literatur wurden allerdings mit dieser Methode erfolgreich Goldkatalysatoren für die CO-Oxidation und die catalytic wet air oxidation (CWAO) von Bernsteinsäure hergestellt und beschrieben [30, 36, 75, 76].

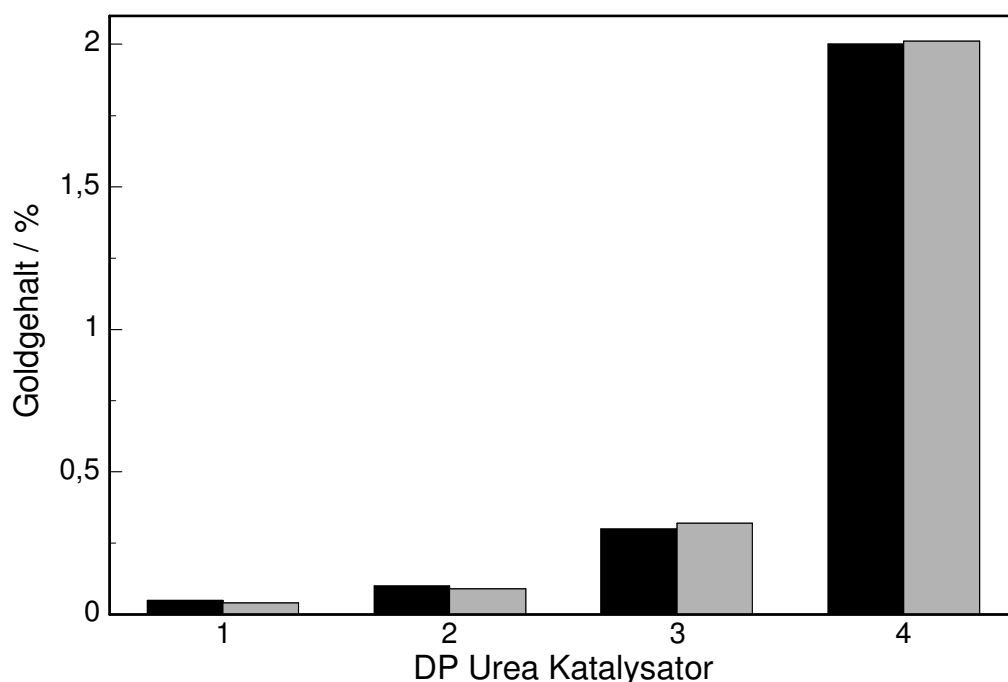


Abbildung 5-4: Theoretische (■) und experimentell bestimmte Goldgehalte (■) verschiedener Katalysatoren, die mit der DP Urea Methode hergestellt wurden.

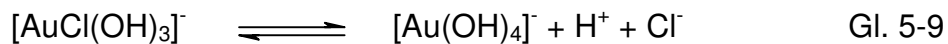
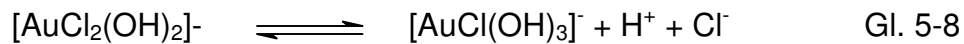
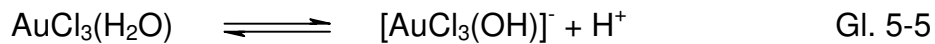
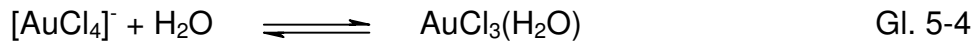
Zunächst wurden einige Katalysatoren mit verschiedenen Goldgehalten hergestellt und die Übereinstimmung von experimentell bestimmten und theoretischen Goldgehalten überprüft (Abbildung 5-4). Bei dieser Herstellungsmethode gibt es eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Werten. Es konnten keinerlei Goldverluste während der Präparation beobachtet werden.

Es wurden intensive Überlegungen zu den Mechanismen angestellt, die diesen beiden deposition-precipitation Methoden zugrunde liegen, um die unterschiedlichen Reproduzierbarkeiten der beiden deposition-precipitation Methoden zu klären. Bei der Untersuchung der deposition-precipitation Methode mit Natronlauge als Fällungsmittel [69] konnte in Übereinstimmung mit der Literatur [67, 73, 86, 143] gezeigt werden, dass die Goldmenge, die auf dem Trägermaterial abgeschieden wird, von dem pH-Wert während der Fällung abhängig ist. In der Literatur wird meistens die Präparation von Goldkatalysatoren auf Titandioxid beschrieben. Im Rahmen der Untersuchungen der DP NaOH Methode für diese Arbeit wurde ausschließlich Aluminiumoxid als Trägermaterial verwendet.

Einige generelle Phänomene scheinen aber allgemein gültig für metalloxidische Trägermaterialien zu sein, da sie übereinstimmend sowohl für Titandioxid als auch für Aluminiumoxid beschrieben werden.

So wird in [73], [69] und [152] beschrieben, dass bei pH 6 und darunter die größte Goldmenge abgeschieden werden kann. Mit steigendem pH nimmt die abgeschiedene Goldmenge stark ab. Weiterhin wurde übereinstimmend beschrieben, dass die Aktivität der Katalysatoren vom pH-Wert während der Fällung abhängig ist. Nach [67, 73, 152, 153] ist diese Aktivitätssteigerung einer Abnahme des Partikeldurchmessers zuzuschreiben. Der Fällungs-pH-Wert hat also zwei entgegengesetzte Wirkungen auf die Eigenschaften von Goldkatalysatoren.

Der isoelektrische Punkt (IEP) von Aluminiumoxid liegt bei etwa pH 8. Bei diesem pH-Wert sind auf der Trägeroberfläche gleich viele positive und negative Ladungen vorhanden, so dass die Trägeroberfläche insgesamt nach außen neutral ist. Oberhalb des IEP (also im stärker basischen Bereich) existieren auf der Trägeroberfläche mehr negative als positive Ladungen, so dass die Trägeroberfläche nach außen negativ geladen erscheint. Unterhalb des IEP existieren auf der Trägeroberfläche mehr positive als negative Ladungen, so dass die Trägeroberfläche insgesamt positiv geladen ist. In wässriger Lösung ist das Tetrachloroauratanion $[\text{AuCl}_4]^-$ nicht stabil, sondern steht im Gleichgewicht mit anderen Goldspezies. Dieses Gleichgewicht wird von der Temperatur, dem pH-Wert und der Chloridionenkonzentration beeinflusst. Prinzipiell findet mit steigendem pH-Wert ein Austausch der Chloridliganden gegen Hydroxidionen statt und unterschiedliche anionische Hydroxychlorogold(III)-Komplexe der Form $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ werden gebildet. Grundsätzlich können drei verschiedene Reaktionen stattfinden, wenn der pH-Wert der Lösung steigt [154]: i) Hydrolyse durch Austausch von Chlorid gegen Hydroxidionen; ii) Austausch eines Chloridions eines anionischen Komplexes gegen Wasser, resultierend in einem neutralen Komplex; iii) Verlust eines Protons eines neutralen, hydratisierten Komplexes. In Gleichung 5-4 – 5-9 sind die Reaktionsgleichungen für die sukzessive Hydrolyse des Tetrachloroaurats angegeben [154].



Bei sauren pH-Werten dominieren vor allem anionische Goldkomplexe (Abbildung 5-5). Da die Trägeroberfläche des Aluminiumoxids unter diesen Bedingungen vorwiegend positiv geladen ist, kommt es zu starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen anionischen Goldkomplexen und dem Trägermaterial.

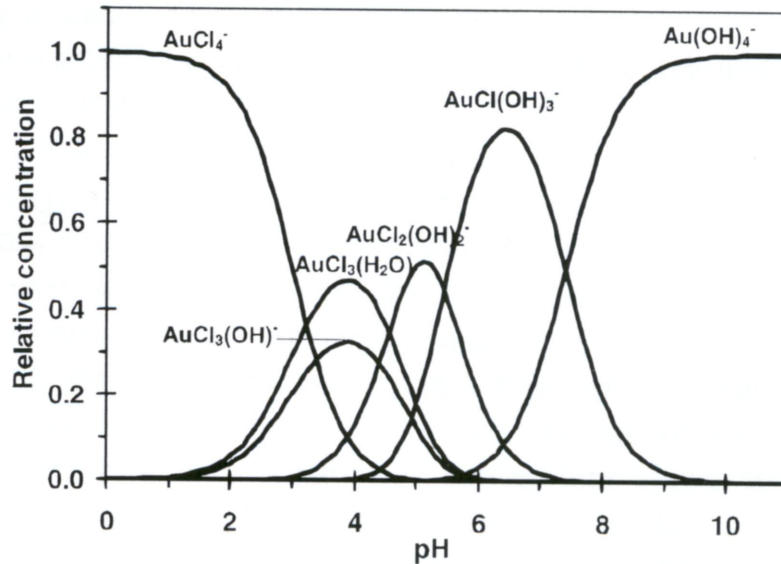
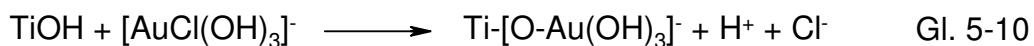


Abbildung 5-5: aus [152]: Relative Gleichgewichtskonzentration von Goldkomplexen als Funktion des pH-Wertes der Lösung, berechnet mit den Gleichgewichtskonstanten von Nechayev [154]

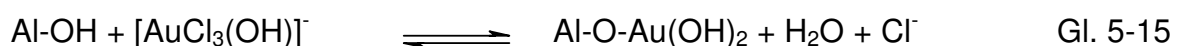
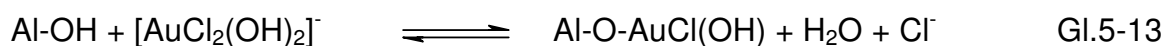
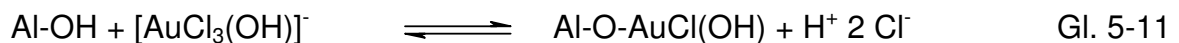
Bei basischen pH-Werten oberhalb des IEP ist die Trägeroberfläche zunehmend negativ geladen und die dominierende Goldspezies in der Lösung ist der anionische Komplex $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Hier kommt es zwischen Trägermaterial und

Goldkomplex zu elektrostatischer Abstoßung. Im Bereich von pH 7-8, welches der bevorzugte pH-Bereich für die DP NaOH Methode ist und für Aluminiumoxid im Bereich des isoelektrischen Punktes liegt, ist die Art der in der Lösung vorherrschenden Goldspezies nicht eindeutig. In den ersten Überlegungen zum Mechanismus der DP NaOH Methode [29, 73] wurde davon ausgegangen, dass zunächst der anionische Komplex $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ an spezifischen Oberflächenzentren des Titandioxids adsorbiert wird, gefolgt von einer Abscheidung von $\text{Au}(\text{OH})_3$ an Nukleationszentren. Über die Natur der spezifischen Oberflächenzentren und der Nukleationszentren wurden keine näheren Angaben gemacht. Das Verhalten bei höheren pH-Werten wurde mit der erhöhten Löslichkeit von $\text{Au}(\text{OH})_3$ (durch Bildung von $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$) bei höheren pH-Werten erklärt.

Eine alternative Erklärung des Mechanismus wurde in zwei voneinander unabhängigen Studien von Zanella et al. [75, 155] und Moreau et al. [152] gegeben. Dabei wird von einer Oberflächenkomplexbildung zwischen dem Titandioxidträger und dem Goldkomplex $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ ausgegangen (Gl. 5-10).



Ein ähnlicher Mechanismus ist auch für Aluminiumoxid denkbar und wurde von Lee et al. [143] postuliert. Grundsätzlich können alle anionischen Goldkomplexe an den Oberflächenhydroxylgruppen des Aluminiumoxids adsorbiert werden [156, 157] (Gl. 5-11 – Gl. 5.17).





Dabei ist $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ die am stärksten adsorbierende Spezies [157]. Es kann davon ausgegangen werden, dass $[\text{AuCl}(\text{OH})]^-$ mit den Hydroxylgruppen des Aluminiumoxids einen Oberflächenkomplex vom Typ $\text{Al-O-Au}(\text{OH})_2$ bildet. Dieser Mechanismus kann auch das Verhalten bei ansteigenden pH-Werten erklären. Mit ansteigendem pH-Wert sinkt die Anzahl der oberflächlichen Hydroxy-Adsorptionsstellen. Daher sinkt auch die Anzahl der adsorbierten Goldspezies und damit die zu erzielende Beladung des Katalysators. Für den Mechanismus der DP NaOH Methode ist es am wahrscheinlichsten, dass unterhalb des isoelektrischen Punktes die Adsorption des Goldes auf dem Träger hauptsächlich über elektrostatische Wechselwirkungen erfolgt und in der Nähe des IEP dann über die Ausbildung von Oberflächenkomplexen.

Allgemein wird bei deposition-precipitation Methoden sukzessive der pH-Wert erhöht. Infolgedessen kommt es zur Ausfällung von schwerlöslichen Metallhydroxiden auf dem Trägermaterial. Bei der hier beschriebenen DP NaOH kommt es jedoch nicht zum Ausfallen von $\text{Au}(\text{OH})_3$, sondern nur zu einem „grafting“ der Goldkomplexe.

Die Tatsache, dass mit steigendem pH-Wert während der Fällung der Partikeldurchmesser des Goldes abnimmt, wird bei beiden Trägermaterialien der Tatsache zugeschrieben, dass mit steigendem pH-Wert der Chloridanteil in den in der Lösung dominierenden Goldkomplexen infolge der zunehmenden Hydrolyse abnimmt. Ein hoher Chloridanteil auf dem Katalysator fördert die Mobilität des Goldes auf dem Träger und führt zu Aggregation von kleineren Goldpartikeln während des Calcinierungsprozesses [20, 66, 148].

Die deposition-precipitation Methode mit Harnstoff als Fällungsmittel wurde ursprünglich von Geus [74] für die Präparation von Nickelkatalysatoren entwickelt. In der Literatur wurde die Präparation von Goldkatalysatoren mit der DP Urea Methode erstmals von Dekkers et al. [144, 158] und Grisel et al. [30] beschrieben. Die nach Calcinierung erzielten Partikelgrößen (bis zu 44 nm)

waren aber noch nicht zufrieden stellend. Zanella et al. [75] konnte zeigen, dass die Dauer der Fällung eine entscheidende Rolle spielt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stand vor allem die Frage im Raum, warum und wann das Gold vollständig auf dem Träger adsorbiert wird. Dazu wurde ein Katalysator mit 2 wt% Au/Al₂O₃ hergestellt und sowohl zu Beginn als auch während der Fällung Proben von ca. 1 ml Volumen genommen, filtriert und der Goldgehalt der flüssigen Phase bestimmt (Abbildung 5-6). Zusätzlich wurde der pH-Wert über den gesamten Fällungszeitraum aufgenommen (Abbildung 5-7).

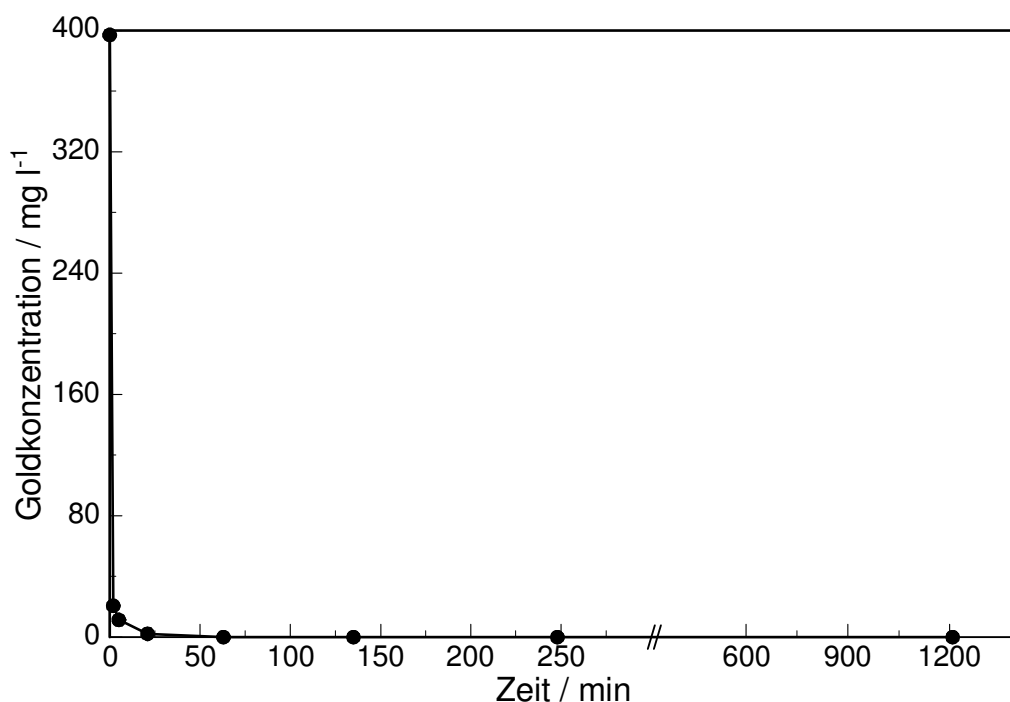


Abbildung 5-6: Goldkonzentration in der flüssigen Phase während der Herstellung eines 2 % Au/Al₂O₃-Katalysators mit der DP Urea Methode.

In Abbildung 5-6 ist ersichtlich, dass nach 20 Minuten mehr als 99 % des angebotenen Goldes aus der flüssigen Phase auf den Träger übergegangen ist. Aus Abbildung 5-7 wird deutlich, dass in dieser Zeit der pH-Wert noch nicht angestiegen ist und noch deutlich im Sauren (pH 2-3) liegt. Daraus folgt, dass es noch nicht zu einer signifikanten Zersetzung des Harnstoffs gekommen ist. Im pH-Bereich 2 – 3 ist die Oberfläche des Aluminiumoxidträgers vorwiegend positiv geladen. Die in der Lösung vorliegende Goldspezies sollte ein anionischer Hydroxychlorogold(III)-Komplex sein, der einen relativ hohen Chloridanteil hat. Wahrscheinlich adsorbiert im ersten Schritt der anionische Goldkomplex

aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen auf der positiv geladenen Träeroberfläche. Im Folgenden steigt der pH-Wert infolge des sich zu CO_2 und NH_3 zersetzenden Harnstoffs. Durch den steigenden pH kommt es vermutlich zu einem Ligandenaustausch am adsorbierten Goldkomplex.

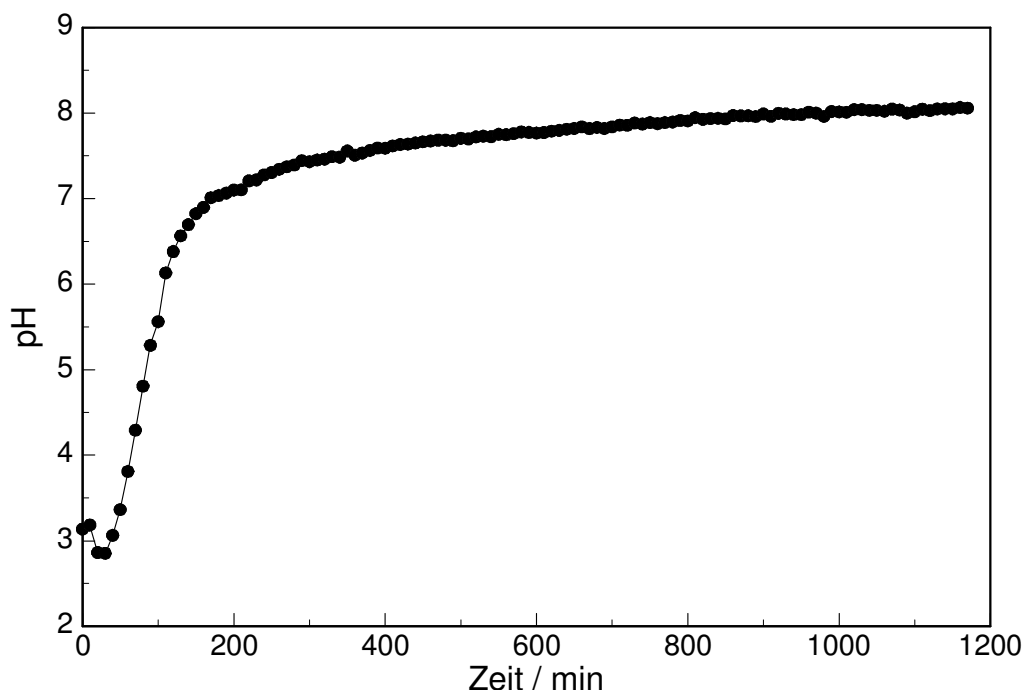


Abbildung 5-7: pH-Verlauf während der Präparation eines 2 wt% Au/Al₂O₃-Katalysators mit der DP Urea Methode.

Zanella et al. untersuchten in zwei Studien [75, 155] den Mechanismus der DP Urea Methode an Goldkatalysatoren auf Titandioxid. Dabei fanden sie heraus, dass ein oranger, amorpher Niederschlag entsteht, wenn eine Lösung aus Harnstoff und HAuCl_4 für 2 h auf 80 °C erwärmt wird. Die Elementaranalyse dieses Niederschlags ergab eine Zusammensetzung von $\text{AuN}_{2,2}\text{O}_{1,2}\text{C}_{0,9}\text{H}_{4,2}\text{Cl}_{0,1}$. Die Farbe dieses Niederschlags steht in guter Übereinstimmung mit der gelblich orangen Farbe des unreduzierten Katalysators. Sie nehmen daher an, dass die bei ~pH 3 am Träger adsorbierten Goldkomplexe mit den Ammonium- und/oder Isocyanationen, die bei der Zersetzung des Harnstoffs entstehen, reagieren. Die Frage nach der genauen Struktur des Komplexes konnte von Zanella et al. nicht abschließend beantwortet werden. Das Phänomen der Bildung von kleineren Partikeln mit zunehmender Fällungsdauer wurde mit einer Redisper-sion der Partikel erklärt, wie sie aus der Kolloidchemie bekannt ist. Dort kommt

es häufig zur schnellen Ausbildung von zunächst großen Aggregaten, die dann nachfolgend langsam, beispielsweise infolge eines pH-Anstiegs, deaggregieren [159]. Dieses Phänomen wird durch die Veränderung der Oberflächenladungsdichte und die elektrische Abstoßung der Partikel untereinander verursacht [160]. Alternativ ist es auch denkbar, dass die großen Goldpartikel, die bei kurzer Fällungsdauer entstehen, durch den Chloridgehalt der zu diesem Zeitpunkt adsorbierten Goldkomplexe entstehen. Der hohe Chloridgehalt führt dann, wie schon beschrieben, beim Calcinierungsprozess zu großen Goldpartikeln.

Die beiden deposition-precipitation Methoden unterscheiden sich also nicht nur durch die verschiedenen Fällungsmittel, sondern folgen grundverschiedenen Mechanismen. Bei Verwendung von Natronlauge als Fällungsmittel kommt es nicht zur Ausfällung eines schwerlöslichen Goldhydroxids, sondern lediglich zu einem „grafting“ (Anheften, Physisorption) der Goldkomplexe. Die Wechselwirkung zwischen Trägermaterial und Goldkomplexen ist aufgrund der Ladungen von Trägeroberfläche und Goldkomplexen nur schwach ausgeprägt. Bei Verwendung von Harnstoff als Fällungsmittel kommt es am Anfang der Präparation, zu einem Zeitpunkt, zu dem der Harnstoff kaum zersetzt ist, zu einer starken Adsorption des anionischen Goldkomplexes auf der positiv geladenen Trägeroberfläche. Nachfolgend kommt es während des Anstiegs des pH-Werts zu einem Ligandenaustausch. Diese sehr unterschiedlichen Mechanismen sind für die stark unterschiedlichen Reproduzierbarkeiten sowie die sehr unterschiedlichen Goldbeladungen, die mit beiden Methoden erzielt werden können verantwortlich.

5.1.2 Charakterisierung der deposition-precipitation Katalysatoren und Einsatz in der Glucoseoxidation

Als Charakterisierungsmethoden wurden die Temperatur programmierte Reduktion (TPR) sowie transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen herangezogen. Die TPR-Untersuchungen können Aufschluss über unterschiedliche Goldspezies auf dem unreduzierten Katalysator liefern. Die TEM-Untersuchungen geben Informationen über die Größe der auf den Katalysatoren vorhandenen Goldpartikel. Die Partikelgröße hat einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren.

Bei den TPR-Messungen wurden die unreduzierten Katalysatorprecursoren eines 0,36 % Goldkatalysators (DP NaOH) und eines 0,3 % Goldkatalysators (DP Urea) im Wasserstoff/Argon-Strom reduziert. In Abbildung 5-8 sind die TPR-Profile der beiden Katalysatoren dargestellt. Der Kurvenverlauf entspricht dem Wasserstoffverbrauch während der Reduktion.

Der 0,3 % Goldkatalysator, der mit der DP Urea Methode hergestellt wurde, zeigt einen deutlich größeren Wasserstoffverbrauch als der 0,36 % Goldkatalysator, der mit der DP NaOH Methode hergestellt wurde. Da jedoch beide Katalysatoren ähnlichen Wasserstoffverbrauch zeigen müssten, lässt sich daraus schließen, dass auf dem DP NaOH Katalysator ein erheblicher Anteil des Goldes schon in reduzierter Form vorliegt. Diese Vermutung wird auch durch die Farbe der Katalysatoren und der Precursoren unterstützt.

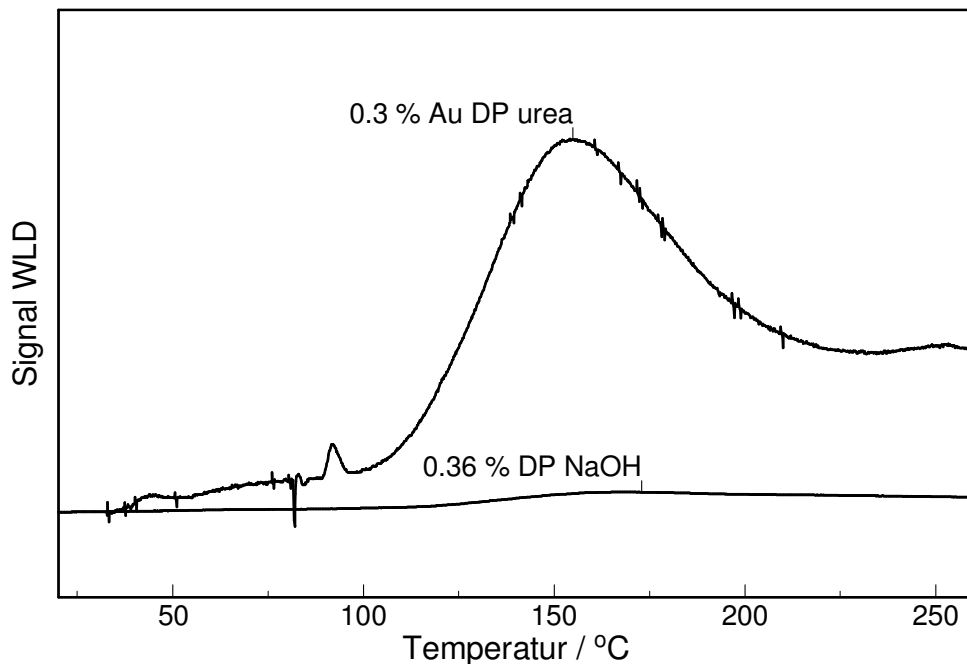


Abbildung 5-8: Vergleich der TPR-Profile eines 0,36 % Au/Al₂O₃ Katalysators (DP NaOH) mit einem 0,3 % Au/Al₂O₃ Katalysators (DP Urea).

Ein unreduzierter Goldkatalysator zeigt je nach Goldbeladung eine mehr oder weniger starke gelbliche Färbung, während ein reduzierter Goldkatalysator eine rosa-bräunliche bis violette Färbung aufweist. Bei dem DP Urea Katalysator zeigte sich diese gelbe Färbung, während der DP NaOH Katalysator bereits direkt nach der Präparation eine rosa-violette Färbung aufwies. Für den Reduktionsprozess während der Präparation dürfte höchstwahrscheinlich das zugesetzte Magnesiumcitrat verantwortlich sein, da es ein bekanntes Reduktionsmittel für Gold(III)-verbindungen in der Kolloidchemie ist [85, 161].

Vergleicht man die Lage der Maxima der Reduktionskurven, die der Reduktionstemperatur der Katalysatoren entsprechen, so liegt die Reduktionstemperatur des DP NaOH Katalysators bei 169 °C und die Reduktionstemperatur des DP Urea Katalysators bei 156 °C. Daraus wird ersichtlich, dass die Goldkomplexe, die auf den beiden Precursoren vorhanden sind, sich einander recht ähnlich, aber nicht gleich sind. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den vorher angestellten theoretischen Überlegungen zu den Mechanismen der beiden deposition-precipitation Methoden.

Zur Analyse der bei den beiden deposition-precipitation Methoden resultierenden Goldpartikelgrößen wurden TEM-Aufnahmen von einem 0,50 % DP Urea Katalysator und einem 0,51 % DP NaOH Katalysator aufgenommen.

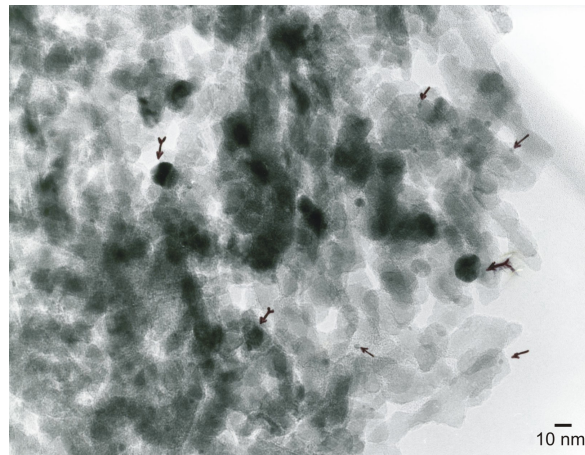


Abbildung 5-9: TEM-Aufnahme eines 0,51 % Goldkatalysators ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$), der mit der DP NaOH Methode hergestellt wurde. Es finden sich hauptsächlich kleine Partikel mit einer Größe von 2 – 4 nm, aber vereinzelt auch 25- 45 nm große Partikel.

Die Partikelgrößenanalyse zeigte für den DP NaOH Katalysator (Abbildung 5-9) hauptsächlich Goldpartikel mit 2 – 4 nm, teilweise aber auch mit 25 – 45 nm im Durchmesser. Für den DP Urea Katalysator (Abbildung 5-10) wurden Goldpartikel mit 2 – 5 nm Durchmesser gefunden. Die beiden Präparationsmethoden führen demnach zu Katalysatoren mit ähnlichen Partikelgrößenverteilungen, auch wenn bei dem DP NaOH Katalysator vereinzelt auch größere Partikel gefunden wurden.

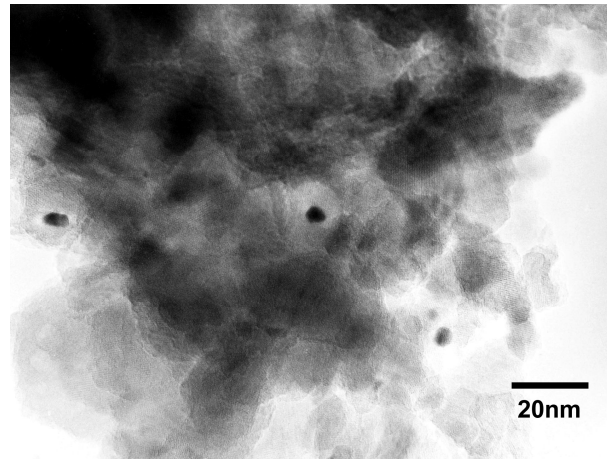


Abbildung 5-10: TEM-Aufnahme eines 0,5 % Goldkatalysators ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$), der mit der DP Urea Methode hergestellt wurde. Es finden sich hauptsächlich kleine Partikel mit einer Größe von 2 – 5 nm, die zum Teil etwas ungleichmäßig verteilt sind.

Zur Aktivitätsbestimmung wurde zwei 0,3 % Goldkatalysatoren, die mit der DP NaOH und der DP Urea Methode jeweils unter den als optimal gefundenen Bedingungen hergestellt wurden, in der Glucoseoxidation unter Standardreaktionsbedingungen eingesetzt und jeweils die maximale spezifische Aktivität bestimmt. Beide Katalysatoren zeigten mit $950 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ dieselbe Aktivität, so dass kein Aktivitätsunterschied in Abhängigkeit vom Fällungsmittel festgestellt werden kann. Da beide Methoden (wie oben beschrieben) zu ähnlichen Goldpartikelgrößen führen, ist ein großer Unterschied auch in den Aktivitäten nicht zu erwarten.

Beide deposition-precipitation Methoden führen zu hochaktiven Katalysatoren für die Glucoseoxidation. Im Hinblick auf einen technischen Prozess ist allerdings die DP Urea Methode zu bevorzugen. Mit der DP NaOH Methode ist es kaum möglich eine reproduzierbare Katalysatorpräparation durchzuführen. In Abbildung 5-11 sind Goldgehalt und Aktivität einer Reihe von fünf DP NaOH Katalysatoren gezeigt, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden. Der theoretische Goldgehalt der Katalysatoren beträgt 1 %.

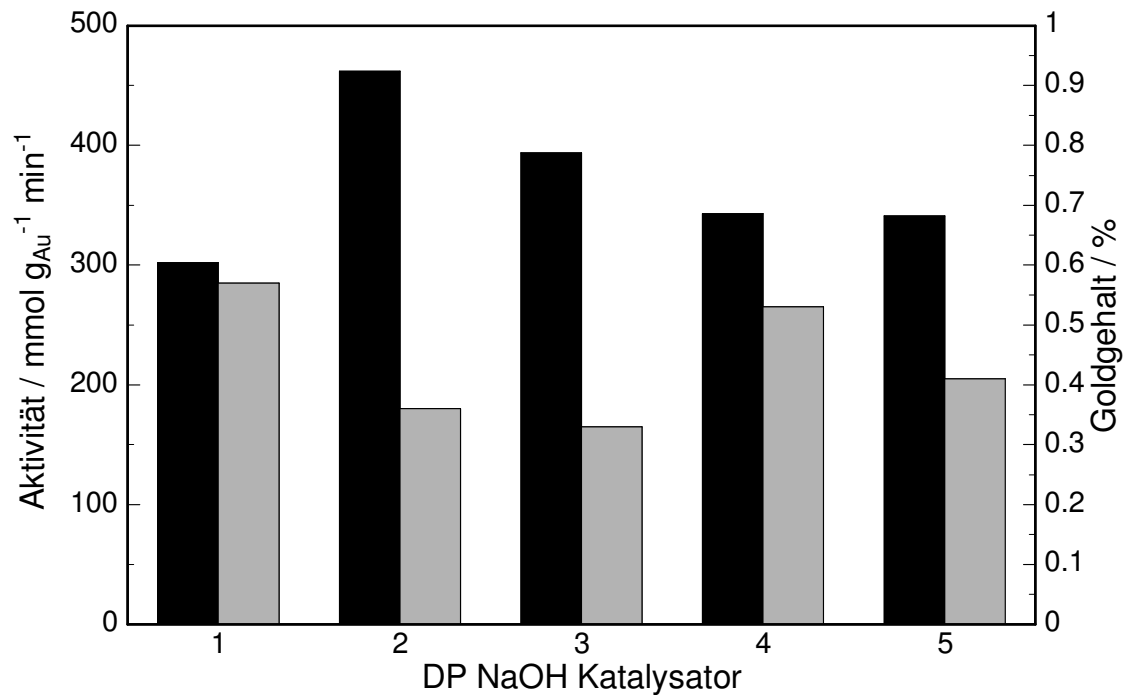


Abbildung 5-11: Goldgehalt (■) und Aktivität (■) von 5 DP NaOH Katalysatoren (Au/Al₂O₃), die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden. Der theoretische Goldgehalt der Katalysatoren beträgt 1 % Gold.

Daraus wird ersichtlich, dass neben den Goldgehalten auch die Aktivitäten der Katalysatoren nicht reproduzierbar sind. Im Hinblick auf einen technischen Prozess ist es jedoch unbedingt erforderlich, dass jede Katalysatorcharge eine sehr ähnliche Aktivität besitzt, da die Produktionsanlage danach ausgelegt werden muss.

Die DP Urea Methode hingegen weist im Gegensatz dazu eine gute Reproduzierbarkeit der Goldgehalte und der Aktivitäten auf (Abbildung 5-12).

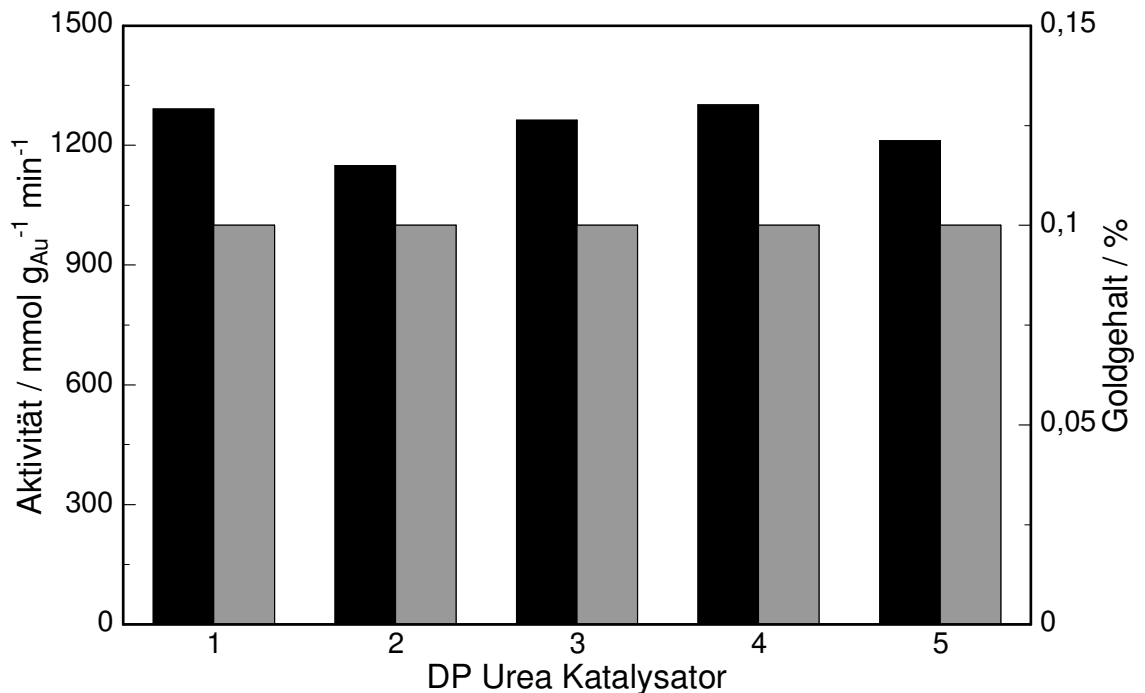


Abbildung 5-12: Goldgehalt (■) und Aktivität (■) von 5 DP Urea Katalysatoren (Au/Al₂O₃), die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden. Der theoretische Goldgehalt der Katalysatoren beträgt 0,1 %.

Im Hinblick auf einen technischen Prozess ist sowohl bezüglich der Aktivität in der Glucoseoxidation als auch bezüglich der Katalysatorpräparation die deposition-precipitation Methode mit Harnstoff zu bevorzugen. Die Katalysatorpräparation kann mit geringerem technischem Aufwand (Verzicht auf pH-Regelung) durchgeführt werden und es treten im Gegensatz zur Fällung mit Natronlauge keine Goldverluste auf (DP NaOH bis zu 70 %). Die Katalysatoren, die mit der DP Urea Methode hergestellt werden, weisen kleine Goldnanopartikel auf und die Aktivität der Katalysatoren ist sehr gut reproduzierbar.

5.2 Incipient wetness Methode

Die incipient wetness Methode gehört zu den Imprägnierungsmethoden und ist eine sehr weit verbreitete Methode zur Herstellung von Metallträgerkatalysatoren [63, 162]. Der technische Aufwand für die Herstellung von Katalysatoren ist relativ gering und die metallische Komponente wird quantitativ auf den Träger

aufgebracht, so dass kostenintensive Rückgewinnungsschritte entfallen. Darüber hinaus kann bei der incipient wetness Methode nahezu jedes Trägermaterial eingesetzt werden. Im Hinblick auf die Produktion von Goldkatalysatoren im technischen Maßstab wäre es wünschenswert, Goldkatalysatoren mit dieser Methode herzustellen [137]. In den ersten Arbeiten, in denen Gold als Trägerkatalysator eingesetzt wurde [12, 13, 15, 163] wurden ausschließlich Imprägnierungsmethoden zur Präparation der Katalysatoren eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Studien kamen dann übereinstimmend zu dem Schluss, dass Gold für eine Reihe von Reaktionen zwar selektiver ist als Platin und Palladium, aber die Aktivität dieser Katalysatoren lag soweit unter der von Platin und Palladium, dass Gold nicht weiter als katalytisch aktives Metall in Betracht gezogen wurde. Auch in neueren Arbeiten wurde die incipient wetness Methode des öfteren zu Vergleichszwecken herangezogen [75, 78, 164]. In allen Arbeiten wurde in Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten über eine schlechte Aktivität der incipient wetness Katalysatoren infolge sehr großer Goldpartikel berichtet. In [69] hatte sich bei der Herstellung von Bimetallkatalysatoren mit der incipient wetness Methode gezeigt, dass auch die monometallischen Goldkatalysatoren, die mit dieser Methode hergestellt wurden, recht gute Aktivitäten in der Glucoseoxidation zeigten. Daher wurde in dieser Arbeit auch die incipient wetness Methode zur Herstellung von monometallischen Goldkatalysatoren intensiver untersucht und optimiert.

Die Präparation der incipient wetness Katalysatoren wurde aufbauend auf der klassischen Imprägnierung mit Wasserstofftetrachloraurat in wässriger Lösung durchgeführt. In Abbildung 5-13 ist der schematische Ablauf der incipient wetness Methode dargestellt.

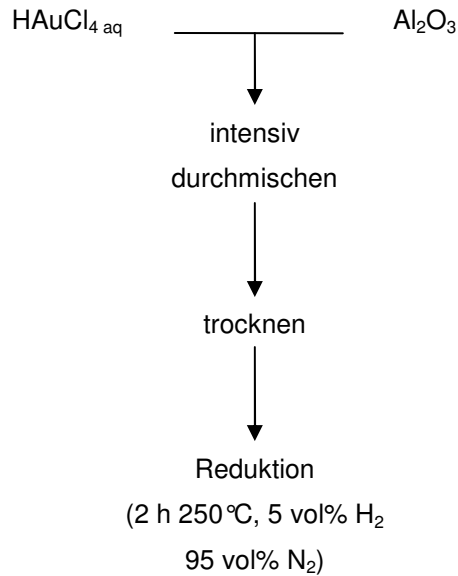


Abbildung 5-13: Schematische Darstellung der incipient wetness Methode.

Festes Wasserstoftetrachloraurat wird in der Menge deionisiertem Wasser gelöst, die dem empirisch bestimmten Porenvolumen des verwendeten Trägermaterials entspricht. Diese Imprägnierlösung wird tropfenweise zum Trägermaterial gegeben, das dabei immer wieder durchmischt wird. Nach beendeter Zugabe beginnt das imprägnierte Trägermaterial leicht feucht zu werden (incipient wetness = engl. beginnende Feuchte). Danach wird der Katalysatorprecursor getrocknet.

Das Auftreten großer Goldpartikel bei dieser Methode wurde immer wieder der Tatsache zugeschrieben, dass auf dem imprägnierten Katalysatorprecursor eine erhebliche Menge Chlorid vorhanden ist, das dann während der nachfolgenden Aktivierung durch Calcinierung infolge verstärkter Koagulation zu großen Goldpartikeln führt [66, 164-166]. Daher wurden in dieser Arbeit bei den imprägnierten Katalysatoren eine Gasphasenreduktion im Wasserstoff-/Stickstoffstrom anstelle des sonst üblichen Calcinierungsschritts durchgeführt. Während der Reduktion mit Wasserstoff sollte das auf dem Katalysatorprecursor vorhandene Chlorid mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff reagieren und mit dem Gasstrom ausgetragen werden. Dies sollte dann zu kleineren Goldpartikeln führen, weil der verminderte Chloridgehalt eine verminderte Koagulation der Goldpartikel zur Folge haben sollte.

Es wurden Goldkatalysatoren auf zwei verschiedenen Aluminiumoxiden (Puralox SCFa-90 und Puralox KR-90) hergestellt und in der Glucoseoxidation eingesetzt. In Tabelle 5-1 sind die Aktivitäten der Katalysatoren den Aktivitäten von Katalysatoren, die mit der DP Urea Methode hergestellt wurden gegenüber gestellt. Der Goldgehalt der Katalysatoren betrug in allen Fällen 0,3 %.

Tabelle 5-1: Vergleich von Goldkatalysatoren (0,3 % Au/Al₂O₃) auf Puralox SCFa-90 und Puralox KR-90, die mit der incipient wetness Methode und der DP Urea Methode hergestellt wurden.

Präparationsmethode	Aktivität / mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹	
	Puralox SCFa-90	Puralox KR-90
Incipient wetness	580	890
DP Urea	700	1300

Dabei zeigten die incipient wetness Katalysatoren wie schon in [69] recht gute Aktivitäten in der Glucoseoxidation. Die Aktivitäten liegen zwar etwa 30 – 40 % unterhalb der Aktivitäten, die mit den DP Urea Katalysatoren erzielt werden konnten, sind aber durchaus akzeptabel.

Da das Tetrachlorauratanion in wässriger Lösung nicht stabil ist, wurde untersucht, ob die unterschiedlichen Komplexe, die während der Hydrolyse auftreten können, einen Einfluss auf die Eigenschaften, insbesondere die Aktivität, der incipient wetness Katalysatoren haben. Nach Nechaev sind die Konzentrationen der verschiedenen Goldchlorokomplexe, die bei der Hydrolyse des Tetrachlorauratanions auftreten, sowohl vom pH der Lösung als auch von der Chloridionenkonzentration anhängig [154] (siehe auch Kapitel 5.1). Um verschiedene Goldchlorokomplexe in der Imprägnierlösung zu erhalten, wurden unterschiedliche Imprägnierlösungen zur Herstellung von Goldkatalysatoren verwendet. In Tabelle 5-2 sind die Herstellung und Zusammensetzung der jeweils eingesetzten Imprägnierlösung für verschiedene incipient wetness Katalysatoren angegeben.

Tabelle 5-2: Zusammensetzung der Imprägnierlösungen für die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Goldchlorokomplexe auf die Eigenschaften von Goldkatalysatoren.

Katalysator	Imprägnierlösung
IW_01	HAuCl ₄ gelöst in H ₂ O
IW_02	HAuCl ₄ gelöst in 2 M HCl
IW_03	HAuCl ₄ gelöst in 2 M NaCl
IW_04	HAuCl ₄ gelöst in 2 M HNO ₃
IW_05	Goldsäurelösung* + 0,2 M HCl
IW_06	Goldsäurelösung* + H ₂ O
IW_07	HAuCl ₄ gelöst in 2,5 M KOH

*Es wurde eine Goldsäurestammlösung mit einen Goldgehalt von 25 g l⁻¹ verwendet

Zur Untersuchung, ob tatsächlich unterschiedliche Goldchlorokomplexe in der Imprägnierlösung und auf dem imprägnierten Katalysator vorliegen, wurden UV/Vis-Spektren der Imprägnierlösungen und TPR-Profile der imprägnierten Katalysatorprecursoren aufgenommen.

Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren wurden dieselben Tetrachloroauratkonzentrationen verwendet, wie sie während der Imprägnierung vorhanden sind. In Abbildung 5-14 sind die UV/Vis-Spektren der Imprägnierlösungen zu sehen.

Von der Imprägnierlösung, in der Wasserstoftetrachloroaurat in 2 M Salpetersäure gelöst wurde, konnte aufgrund des deutlich veränderten Liganden kein UV/Vis-Spektrum erhalten werden, dass zu Vergleichszwecken herangezogen werden konnte. Das UV/Vis-Spektrum der Imprägnierlösung, bei der Wasserstoftetrachloroaurat in 2 M Salzsäure gelöst wurde (IW_02), zeigt eine intensive Bande bei 313 nm. Diese Bande wird Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen (LMCT-Übergänge) im Tetrachloroauratanion [AuCl₄]⁻ zugeschrieben [167].

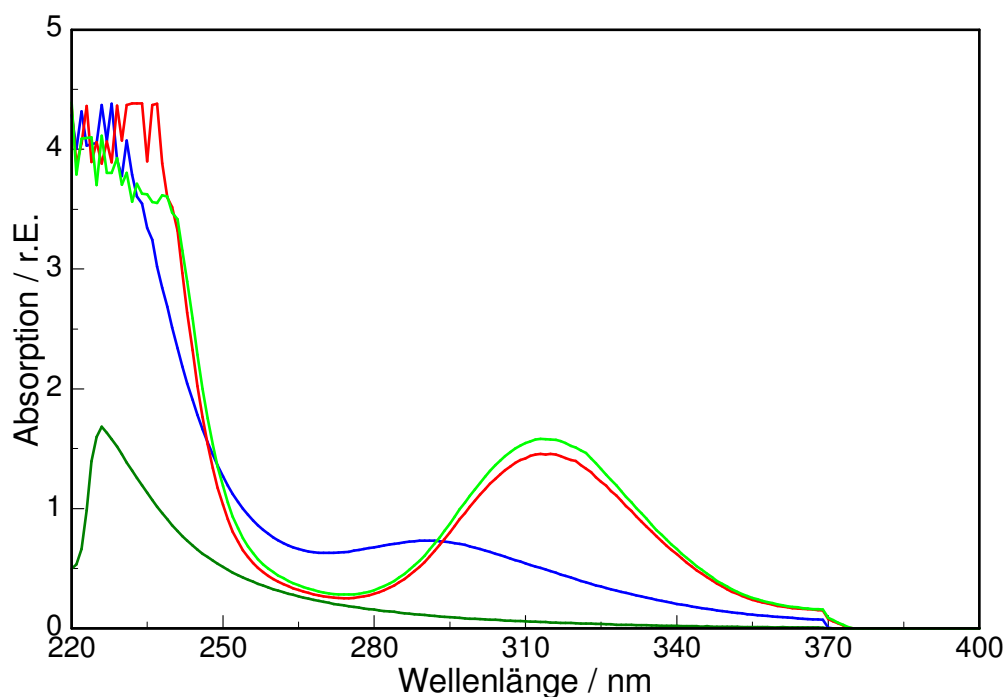


Abbildung 5-14: UV/Vis-Spektren der Imprägnierlösungen — IW_01; — IW_02; — IW_03; — IW_07.

Bei der Imprägnierlösung, für die Wasserstoftetrachloroaurat in Wasser gelöst wurde, ist diese Bande infolge des steigenden pH-Wertes der Lösung und dem damit verbundenen Ligandenaustausch in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben und die Intensität der LMCT-Bande nimmt ab. Die gleiche Bande zeigt sich in sehr ähnlicher Intensität auch bei der Imprägnierlösung, in der Wasserstoftetrachloroaurat in 2 M Natriumchloridlösung gelöst wurde. Dies spricht dafür, dass in beiden Lösungen das Tetrachloroaurat stabil ist und nicht hydrolysiert. Das UV/Vis-Spektrum der Imprägnierlösung, in der Wasserstoftetrachloroaurat in Wasser gelöst wurde, zeigt eine Bande mit deutlicher Blauverschiebung bei 291 nm und deutlich verminderter Intensität. Die Imprägnierlösung, bei der Wasserstoftetrachloroaurat in KOH gelöst wurde, zeigt schließlich keine LMCT-Bande im untersuchten Bereich. Die Ursache für diese Intensitätsabnahme und Blauverschiebung der Banden liegt nach Peck et al. [167] an dem sukzessiven Austausch von Chlorid- gegen Hydroxidionen in der ersten Koordinationssphäre des Au(III)-ions. Damit verbunden ist ein sukzessiver Verlust an Elektronen für den im Tetrachloroaurat zu beobachtenden Übergang.

In Abbildung 5-15 sind die aufgenommenen TPR-Profile der unreduzierten Katalysatorprecursoren dargestellt. Von dem Precursor, bei dem Wasserstofftetrachloraurat in 2 M Salpetersäure gelöst wurde (IW_04), konnte aufgrund der thermischen Zersetzung des Nitratanions unter den Reduktionsbedingungen kein verwertbares TPR-Profil erhalten werden. Der Precursor, bei dem Wasserstofftetrachloraurat in 2 M Salzsäure gelöst wurde (IW_02) zeigte die höchste Reduktionstemperatur und der Precursor, bei dem die Goldsäurestammlösung mit Wasser verdünnt wurde (IW_06), zeigte die niedrigste Reduktionstemperatur. Die Reihenfolge der Reduktionstemperaturen kann aber nicht vollständig mit den Ergebnissen der UV/Vis-Spektren der Imprägnierlösungen in Übereinstimmung gebracht werden.

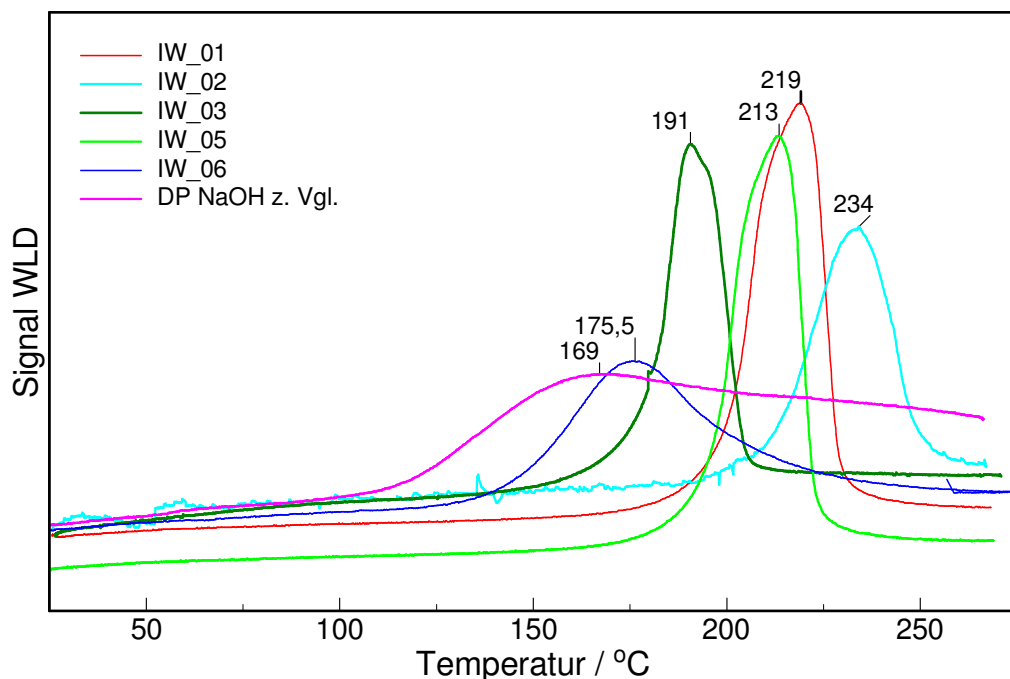


Abbildung 5-15: TPR-Profile verschiedener IW-Katalysatorprecursoren.

Es hätte erwartet werden können, dass die Reduktionstemperatur des Precursors allein von dem auf dem Katalysator vorhandenen Goldkomplex abhängig ist. Dies ist aber nicht der Fall, da die Reduktionstemperatur des Katalysators, bei dem Wasserstofftetrachloraurat in 2 M Natriumchloridlösung gelöst wurde (IW_03), deutlich unterhalb der Reduktionstemperatur des Salzsäureprecursors liegt. Gemäß den Ergebnissen der UV/Vis-Messungen liegt aber in beiden

Fällen eindeutig das Tetrachloroauratanion vor. Tendenziell scheint ein höherer pH-Wert der Imprägnierlösung in niedrigeren Reduktionstemperaturen zu resultieren. Es scheinen also sowohl die Natur des Goldkomplexes als auch der pH-Wert der Imprägnierlösung einen Einfluss auf die Reduktionstemperatur der resultierenden Katalysatoren zu haben. Möglicherweise kommt es bei niedrigeren pH-Werten infolge verstärkter elektrostatischer Wechselwirkungen zu einer verstärkten Träger/Goldkomplexwechselwirkung. Bei höheren pH-Werten ist die Trägeroberfläche weniger positiv geladen, so dass die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen positiv geladener Trägeroberfläche und anionischem Goldkomplex abnehmen. Vermehrte Träger/Goldkomplexwechselwirkungen scheinen den Komplex zu stabilisieren, so dass die Reduktionstemperatur erhöht wird.

Der Einsatz der Katalysatoren in der Glucoseoxidation zeigte, dass die Imprägnierlösung einen starken Einfluss auf deren Aktivität hat (Abbildung 5-16).

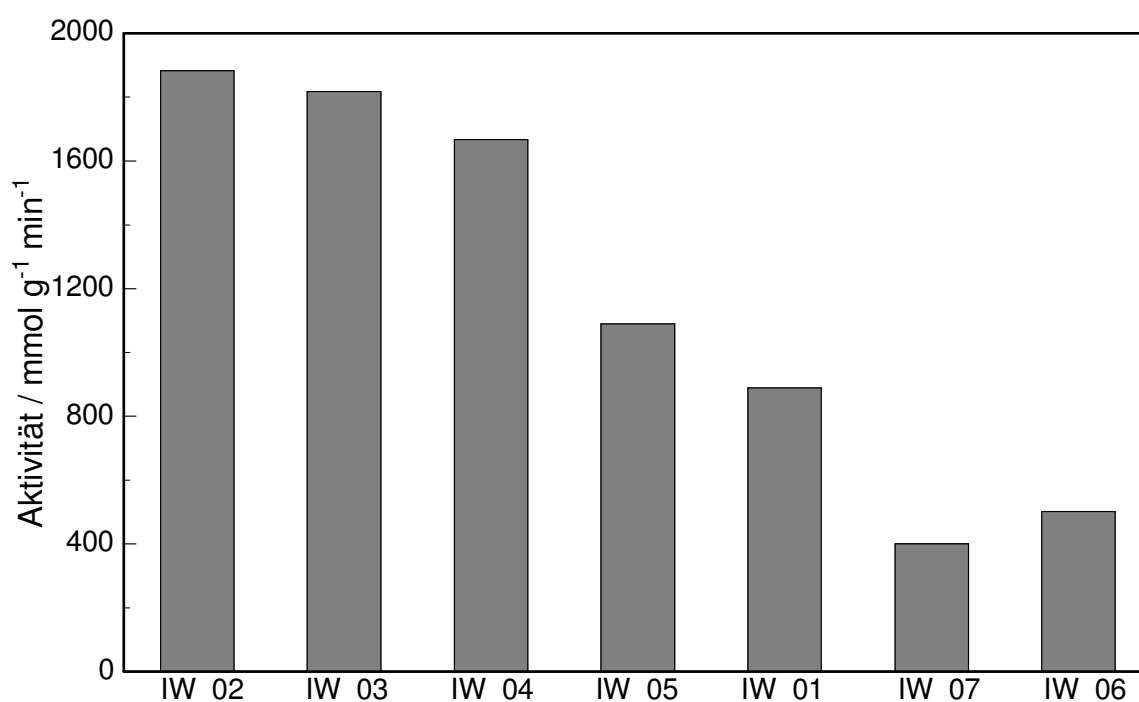


Abbildung 5-16: Einfluss unterschiedlicher Imprägnierlösungen auf die Katalysatoraktivität in der Glucoseoxidation.

Die höchsten Katalysatoraktivitäten werden mit den Katalysatoren erzielt, bei denen die Imprägnierlösung frisch durch Auflösen von Wasserstofftetrachloro-

aurat in jeweils 2 M Salzsäure (IW_02), Natriumchloridlösung (IW_03) bzw. Salpetersäure (IW_04) hergestellt wurde. Mäßige Katalysatoraktivitäten wurden für die Katalysatoren IW_01 und IW_05 erzielt. Beim Katalysator IW_01 wurde Wasserstofftetrachloroaurat frisch in deionisiertem Wasser gelöst und beim Katalysator IW_05 wurde die Goldsäurestammlösung mit 0,2 M Salzsäure verdünnt. Die schlechtesten Katalysatoraktivitäten wurden für die beiden Katalysatoren erhalten, bei denen die Goldsäurestammlösung mit deionisiertem Wasser verdünnt wurde bzw. Wasserstofftetrachloroaurat in 2,5 M Kalilauge gelöst wurde. Daraus lässt sich schließen, dass aus stark chloridhaltigen bzw. stark sauren Imprägnierlösungen die aktivsten Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation resultieren. Nach Nechaev [154] ist die dominierende Spezies in diesen Lösungen das Tetrachloroauratanion. Wie bereits beschrieben, konnten die UV/Vis-Messungen das Vorliegen dieses Komplexes für die Imprägnierlösungen mit Salzsäure und Natriumchloridlösungen bestätigen. Über die Natur des Goldkomplexes, der in der salpetersauren Lösung vorliegt, konnten keine Erkenntnisse gewonnen werden. In den Fällen der anderen Imprägnierlösungen, die auf der Goldsäurestammlösung basieren bzw. durch Auflösen des Wasserstofftetrachloroaurats in Wasser oder Kalilauge hergestellt wurden, liegen höchstwahrscheinlich zu verschiedenen Anteilen hydrolysierte Goldkomplexe vor (vgl. Gleichung 5.3 – 5.8). TEM-Untersuchungen des besten Katalysators (IW_02) und des schlechtesten Katalysators (IW_06) zeigten, dass auf dem Katalysator, der mit Salzsäure hergestellt wurde (IW_02), deutlich kleinere Goldpartikel (\varnothing 1 – 2 nm) vorliegen als auf dem Katalysator, der mit der verdünnten Goldsäurestammlösung hergestellt wurde (\varnothing 2 – 5 nm).

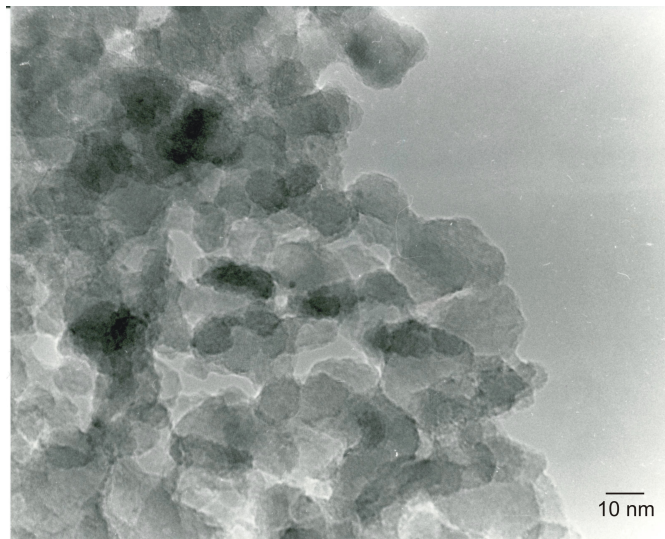


Abbildung 5-17: TEM-Aufnahme eines 0,3 % Goldkatalysators ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$), der mit der incipient wetness Methode unter Verwendung einer frisch hergestellten Imprägnierlösung aus HAuCl_4 in 2 M Salzsäure (IW_02) hergestellt wurde. Es sind ausschließlich sehr kleine Goldpartikel mit Partikeldurchmessern von 1 – 2 nm zu beobachten.

Auf beiden Katalysatoren liegen somit die Goldpartikel ausschließlich in Durchmessern vor, bei denen Goldpartikel in der Glucoseoxidation aktiv sind [129]. Es konnte somit erstmals gezeigt werden, dass es mit Hilfe der incipient wetness Methode möglich ist, ausschließlich kleine Goldnanopartikel zu erzeugen. Offensichtlich entstehen dabei aus dem Goldkomplex, der den höchsten Chloridanteil hat ($[\text{AuCl}_4]^-$), die kleinsten Goldpartikel und damit die aktivsten Goldpartikel. Der hohe Chloridanteil hat unter Verwendung einer Gasphasenreduktion mit Wasserstoff keinen störenden Effekt auf die resultierende Goldpartikelgröße; es kann keine Koagulation der Goldpartikel unter den Reduktionsbedingungen beobachtet werden. Das Chlorid reagiert mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff und wird mit dem Gasstrom ausgetragen und kann somit keine störenden Koagulationsreaktionen mehr auslösen. Die Reduktionstemperatur liegt mit 250 °C nur knapp oberhalb der im TPR bestimmten Reduktionstemperaturen. Dadurch kann vermieden werden, dass es zu einer nicht chlorid-induzierten Koagulation der Goldpartikel kommt, die durch den niedrigen Schmelzpunkt solch kleiner Goldpartikel ausgelöst wird [19].

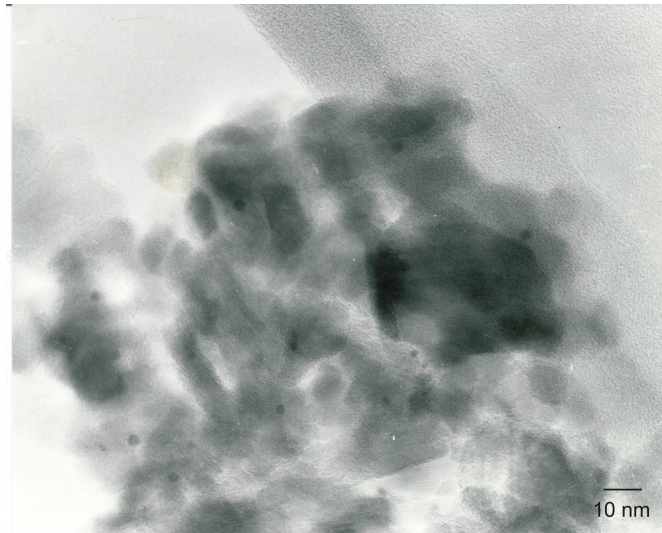


Abbildung 5-18: TEM-Aufnahme eines 0,3 % Goldkatalysators ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$), der mit der incipient wetness Methode unter Verwendung einer Imprägnierlösung, die durch Verdünnung der Goldsäurestammlösung mit Wasser (IW_06) hergestellt wurde. Es sind relativ gleichmäßig verteilte Goldpartikel mit Durchmesser von 2 – 5 nm zu beobachten.

Mit der incipient wetness Methode ist es möglich, Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation herzustellen, deren Aktivitäten denen von DP Urea Katalysatoren entsprechen. Die reproduzierbare Einstellung von definierten Goldgehalten stellt mit der incipient wetness Methode kein Problem dar. In Tabelle 5-3 sind die experimentell gefundenen den theoretischen Goldgehalten für vier Katalysatoren mit unterschiedlichen Goldgehalten gegenüber gestellt.

Tabelle 5-3: Vergleich zwischen experimentell gefundenen und theoretischen Goldgehalten für incipient wetness Katalysatoren.

Katalysator	Theoretischer Goldgehalt / %	Experimentell gefundener Goldgehalt / %
Au_IW01	0,30	0,32
Au_IW02	1,00	1,01
Au_IW03	3,00	3,06
Au_IW04	5,00	4,95

Die gute Reproduzierbarkeit der incipient wetness Methode kann mit der Durchführung der Präparation erklärt werden. Die Imprägnierlösung gelangt direkt in die Poren des Trägermaterials und verbleibt dort. Anschließend wird das Trägermaterial getrocknet und es werden keinerlei Waschschr

führt. Daher gibt es keine Möglichkeit, dass Anteile der aktiven Metallkomponente verloren gehen können. Somit ist unter Verwendung der incipient wetness Methode immer gewährleistet, dass der tatsächliche Goldgehalt dem theoretischen entspricht und während der Präparation kein Goldverlust auftritt.

In Abbildung 5-19 ist die Reproduzierbarkeit des Goldgehaltes und der Aktivität einer Reihe von vier unter identischen Bedingungen hergestellten Goldkatalysatoren dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl Aktivität als auch Goldgehalt der Katalysatoren sehr gut reproduzierbar sind. Damit erfüllt die incipient wetness Methode in vollem Umfang die Anforderungen, die an eine robuste und für den technischen Maßstab geeignete Präparationsmethode gestellt werden. Die Präparationsmethode ist ohne großen Aufwand schnell und einfach durchzuführen, die Metallgehalte können über einen weiten Bereich reproduzierbar eingestellt werden. Die erhaltenen Katalysatoren sind hochaktiv in der Glucoseoxidation und enthalten sehr kleine Goldpartikel.

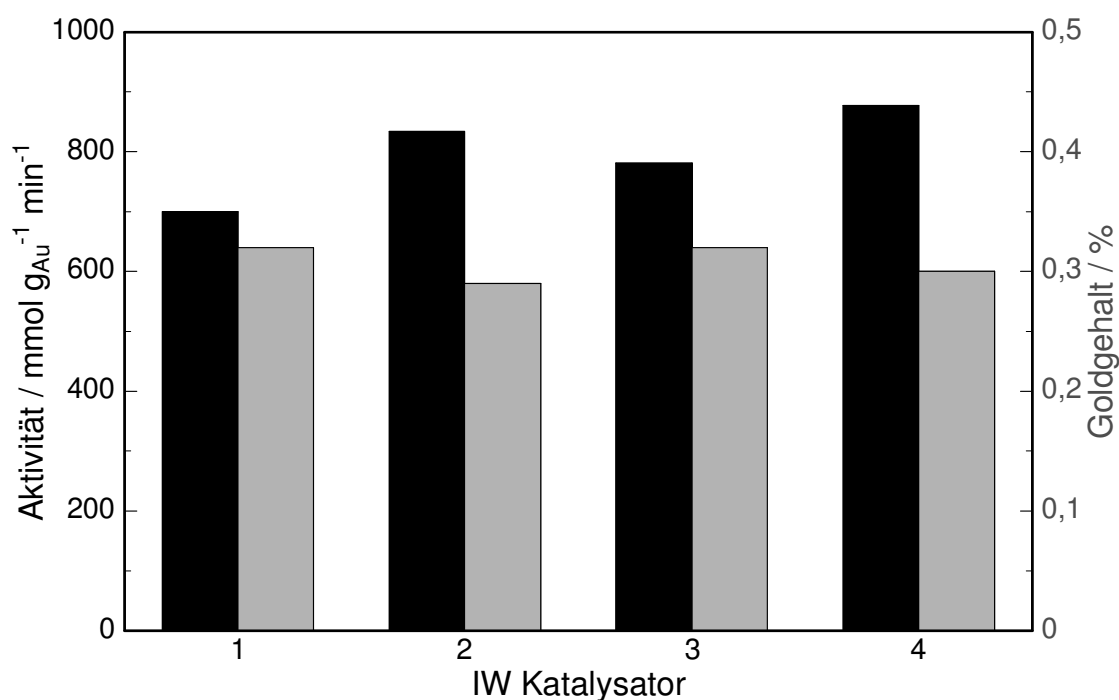


Abbildung 5-19: Reproduzierbarkeit von Aktivität (■) und Goldgehalt (■) von vier unter identischen Bedingungen mit der incipient wetness Methode hergestellten Goldkatalysatoren (Au/Al₂O₃). Der theoretische Goldgehalt beträgt in allen Fällen 0,3 % Au.

Damit steht mit der incipient wetness Methode neben der DP urea Methode eine weitere gut geeignete Methode zur Präparation von Goldkatalysatoren zur Verfügung. Durch die Untersuchungen über den Einfluss von Chloridgehalt und pH der Imprägnierlösung konnte die Aktivität der Katalysatoren sogar noch weiter gesteigert werden. Der einzige Nachteil der incipient wetness Methode ist die Notwendigkeit der Verwendung von Wasserstoff zur Reduktion im Gegensatz zur möglichen Calcinierung der DP Urea Katalysatoren. Dieses stellt unter technisch relevanten Bedingungen jedoch kein Problem dar und ist bei der Herstellung von anderen Edelmetallkatalysatoren gängige Praxis.

5.3 Einfluss von metalloxiddotierten Trägermaterialien

Für viele goldkatalysierte Gasphasenreaktionen wie der CO-Oxidation ist bekannt, dass die Dotierung des Aluminiumoxidträgers mit Metalloxiden einen stark positiven Effekt auf den resultierenden Goldkatalysator haben kann [147]. Gluhoi et al. [33, 147, 169-171] untersuchten in den letzten Jahren intensiv den Einfluss verschiedener Haupt- und Nebengruppenmetalloxide auf die Aktivitäten von Goldkatalysatoren in unterschiedlichen Gasphasenoxidationen und –reduktionen. Für Flüssigphasenreaktionen sind solche Effekte bisher nicht untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher untersucht, ob eine Trägerdotierung mit verschiedenen Metalloxiden einen positiven Einfluss auf die Eigenschaften von Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation hat. Dazu wurde das Aluminiumoxid Puralox SCFa-90 verwendet. Die Dotierung erfolgte jeweils mit den korrespondierenden Metallnitraten mit Hilfe der incipient wetness Methode (siehe Kapitel 4.1.2 AAV 1). Das fertig dotierte Trägermaterial wurde dann in der Goldkatalysatorpräparation mittels DP Urea und incipient wetness eingesetzt. Als Dotanden wurden die in Tabelle 5-5 angegebenen Metallnitratre aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkali- und der Seltenenerdmetalle eingesetzt, die dann durch den Calcinierungsschritt in die korrespondierenden Metalloxide zersetzt wurden. Für das Screening mit den verschiedenen Metalloxiddotanden wurde ein Metalloxidgehalt von 0,1 wt% am Trägermaterial angestrebt.

Tabelle 5-4: Verwendete Metallnitrate und –oxide für die Dotierung von Puralox SCFa-90

Trägerbezeichnung	verwendetes Metallnitrat	resultierendes Metalloxid
$\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Li}(\text{NO}_3)$	Li_2O
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}(\text{NO}_3)$	Na_2O
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}(\text{NO}_3)$	K_2O
$\text{Rb}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rb}(\text{NO}_3)$	Rb_2O
$\text{Cs}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cs}(\text{NO}_3)$	Cs_2O
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	MgO
$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	CaO
$\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	SrO
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	La_2O_3
$\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	Sm_2O_3
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$	CeO_2

Zunächst wurde überprüft, dass der Calcinierungsschritt keinen Einfluss auf die BET-Oberfläche des Trägermaterials hat, welches einen eventuell vorliegenden Dotierungseffekt überlagern oder auch vortäuschen könnte, da auch die BET-Oberfläche die Eigenschaften der Katalysatoren beeinflussen kann. Bei Puralox SCFa-90 handelt es sich um eine Mischung der γ - und der δ -Modifikation.

In Abbildung 5-20 sind die BET-Oberflächen von bei unterschiedlichen Temperaturen calcinierten Puralox-Trägern dargestellt. Die BET-Oberfläche des unbehandelten Trägers beträgt $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

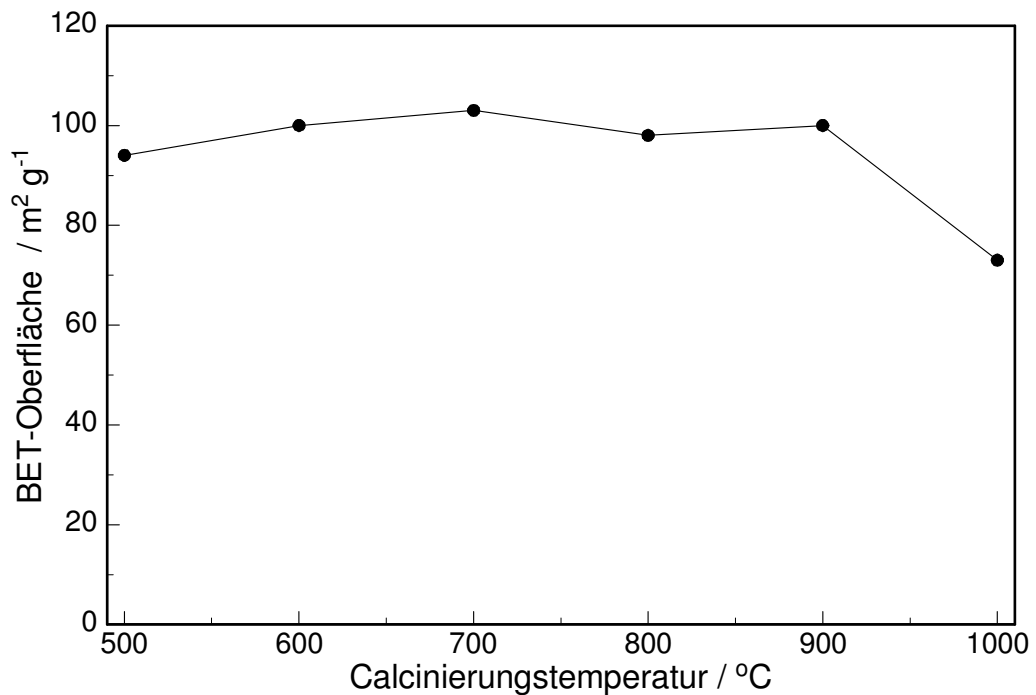


Abbildung 5-20: Einfluss der Calciniertemperatur auf die BET-Oberfläche von Puralox SCFa-90.

Bis zu einer Calciniertemperatur von 900 °C wird die BET-Oberfläche praktisch nicht beeinflusst. Bei einer Calciniertemperatur von 1000 °C verringert sich die BET-Oberfläche um fast 30 %. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in einer Modifikationsänderung von γ/δ -Aluminiumoxid in Richtung der θ/α -Modifikation. Bei der für den Dotierungsprozess gewählten Calciniertemperatur bleibt die BET-Oberfläche in jedem Fall unbeeinträchtigt.

Außerdem wurde am Beispiel eines mit 0,3 % Na_2O dotierten Katalysators überprüft, inwieweit sich die BET-Oberfläche durch den Zusatz der metalloxidischen Dotanden verändert.

Tabelle 5-5: BET-Oberflächen von Na_2O dotiertem und undotiertem Puralox SCFa-90.

Träger	BET-Oberfläche / m² g⁻¹
Puralox SCFa-90, undotiert	101
Puralox SCFa-90, 0,3 % Na_2O dotiert	100

Durch den Zusatz der metalloxidischen Dotanden wird die BET-Oberfläche des Puralox SCFa-90 ebenfalls nicht verändert. Das Porenvolumen blieb ebenfalls konstant.

Neben der Bestimmung der Aktivitäten der unterschiedlich dotierten Katalysatoren in der Glucoseoxidation, wurden TPR-Profile der unreduzierten Katalysatorprecursoren aufgenommen und die Goldpartikelgrößen der Katalysatoren mittels TEM bestimmt. Die Untersuchung der TPR-Profile sollte Aufschluss darüber geben, ob es eine Wechselwirkung der Dotanden mit dem adsorbierten Goldkomplex gibt. Veränderungen in der Natur der Goldkomplexe würden sich in einer Verschiebung der Reduktionstemperatur bemerkbar machen. In Abbildung 5-21 und Abbildung 5-22 sind die Reduktionstemperaturen für die verschieden dotierten Goldkatalysatoren dargestellt, die mit der DP Urea und der incipient wetness Methode hergestellt wurden.

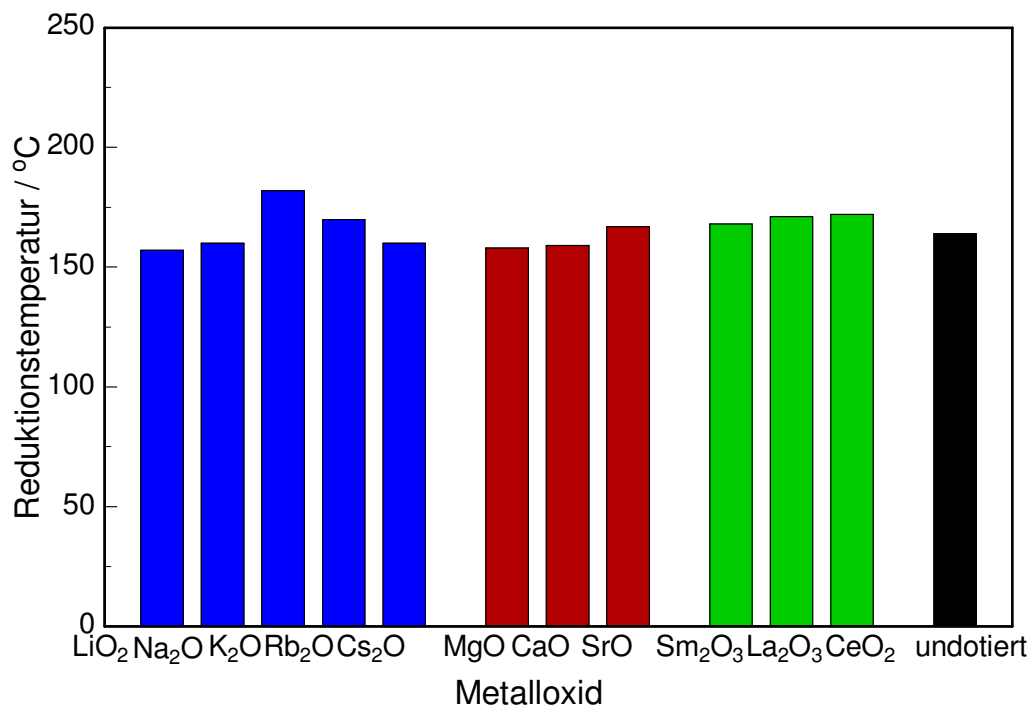


Abbildung 5-21: Reduktionstemperaturen von unterschiedlich metalloxiddotierten 0,3 % Goldkatalysatoren, die mit der DP Urea Methode hergestellt wurden.

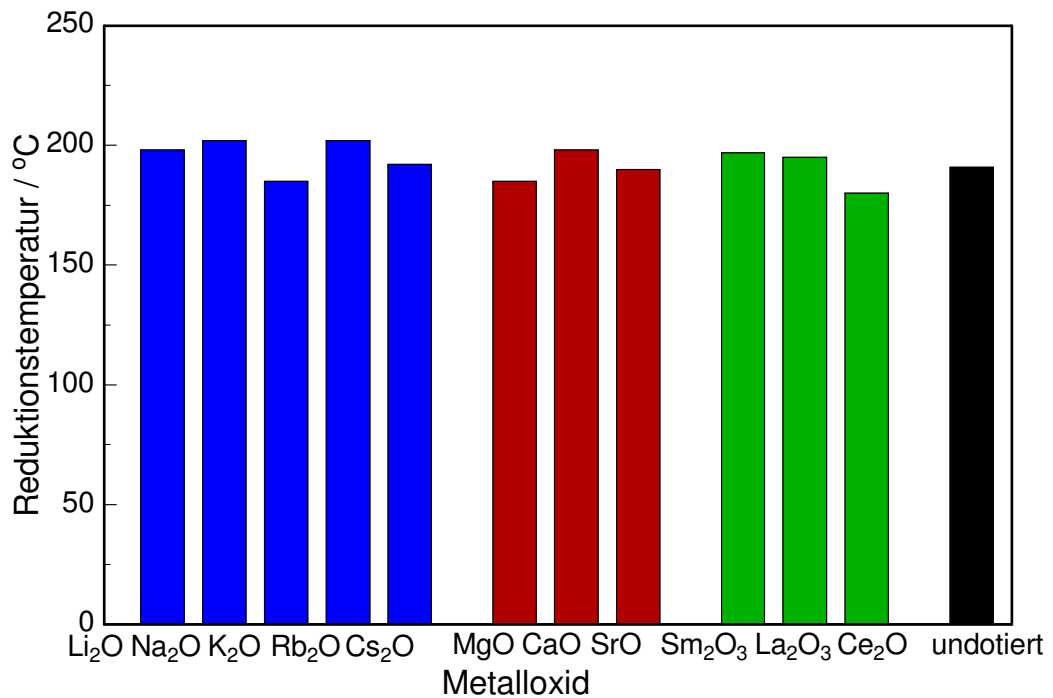


Abbildung 5-22: Reduktionstemperaturen von unterschiedlich metalloxiddotierten 0,3 % Goldkatalysatoren, die mit der incipient wetness Methode hergestellt wurden.

Der Unterschied zwischen den Reduktionstemperaturen der DP Urea und der incipient wetness Katalysatoren kommt durch die unterschiedlichen Goldkomplexe zustande, die herstellungsbedingt auf den Katalysatoren vorhanden sind (vgl Kapitel 5.1.2 und 5.2). Innerhalb einer Präparationsmethode werden die Reduktionstemperaturen nicht durch den Zusatz der metalloxidischen Dotanden beeinflusst. Daher kann eine signifikante Beeinflussung der Adsorption bzw. der Natur der adsorbierenden Goldkomplexe durch die Dotanden ausgeschlossen werden.

Beim Einsatz der Katalysatoren in der Glucoseoxidation zeigten sich dagegen erhebliche Aktivitätsunterschiede in Abhängigkeit vom verwendeten Metalloxiddotanden. In Abbildung 5-23 sind die Abweichungen der Aktivitäten für die einzelnen Dotanden gegenüber dem undotierten Träger für die Katalysatoren dargestellt, die mit der DP Urea Methode hergestellt wurden.

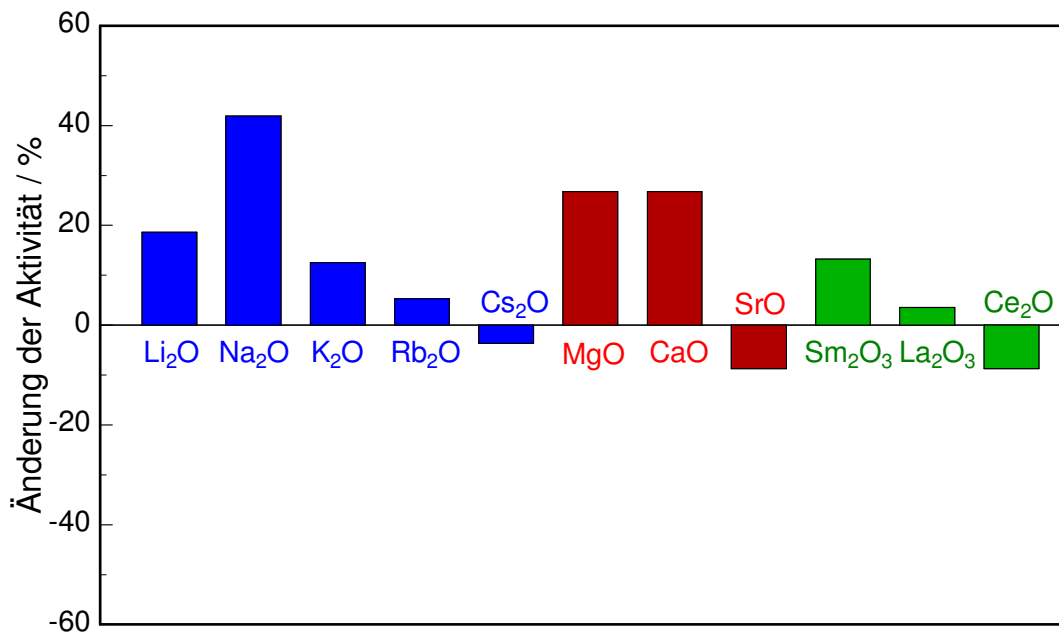


Abbildung 5-23: Einfluss der einzelnen Metalloxyddotanden auf die Aktivität von 0,3 % Goldkatalysatoren (Au/Al₂O₃), die mit der DP Urea Methode hergestellt wurden. Der Metalloxyidgehalt beträgt jeweils 0,1 %

Drei Metalloxyde zeigen einen starken aktivitätssteigernden Effekt: aus der Gruppe der Alkalimetalle Natriumoxyd und aus der Gruppe der Erdalkalimetalle Magnesium- und Calciumoxyd. Die meisten anderen Metalle zeigen eher schwach ausgeprägte Effekte auf die Katalysatoraktivität. Die Selektivität der Katalysatoren blieb in allen Fällen unbeeinflusst bei praktisch 100 % für Glukonsäure.

Für mit der incipient wetness Methode hergestellte Katalysatoren ergeben sich zum Teil andere Effekte (Abbildung 5-24). Besonders auffällig ist der stark negative Einfluss von Lanthanoxid auf die Katalysatoraktivität. Die Selektivität der Katalysatoren blieb auch bei den IW-Katalysatoren unbeeinflusst. Auch bei den incipient wetness Katalysatoren haben vor allem drei Metalloxyde einen stark positiven Effekt auf die Aktivität: Wie im Falle der DP Urea Katalysatoren sind dies Natriumoxyd und Calciumoxyd und zusätzlich Kaliumoxyd. Die Aktivitätssteigerung beträgt bis zu 50 %.

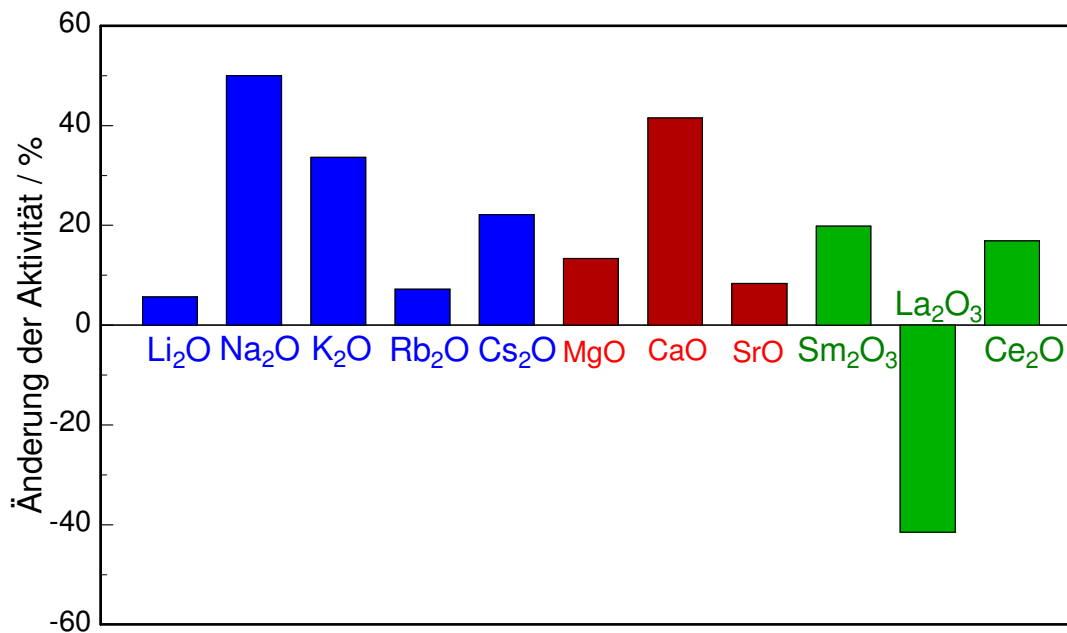


Abbildung 5-24: Einfluss der einzelnen Metalloxiddotanden auf die Aktivität von 0,3 % Goldkatalysatoren (Au/Al₂O₃), die mit der incipient wetness Methode hergestellt wurden. Der Metalloxidgehalt beträgt 0,1 %.

In beiden Fällen zeigte sich Natriumoxid als der metalloxidische Dotand, der den größten aktivitätssteigernden Einfluss aufwies. Daher wurde eine Reihe von Aluminiumoxidträgern mit unterschiedlichen Natriumoxidgehalten hergestellt, um den optimalen Natriumoxidgehalt zu bestimmen. In Abbildung 5-25 ist der Einfluss des Natriumoxidgehalts auf die Aktivität von DP Urea Katalysatoren, in Abbildung 5-26 für incipient wetness Katalysatoren dargestellt. In beiden Fällen steigt die Aktivität mit zunehmendem Natriumoxidgehalt zunächst an. Das Optimum wird bei etwa 0,3 % Natriumoxid erreicht. Eine weitere Erhöhung des Natriumoxidgehalts auf 0,5 % resultiert in einem Absinken der Aktivität. Als Konsequenz aus diesen Experimenten wurde ein Natriumoxidgehalt von 0,3 % als optimal betrachtet und in der Folge verwendet.

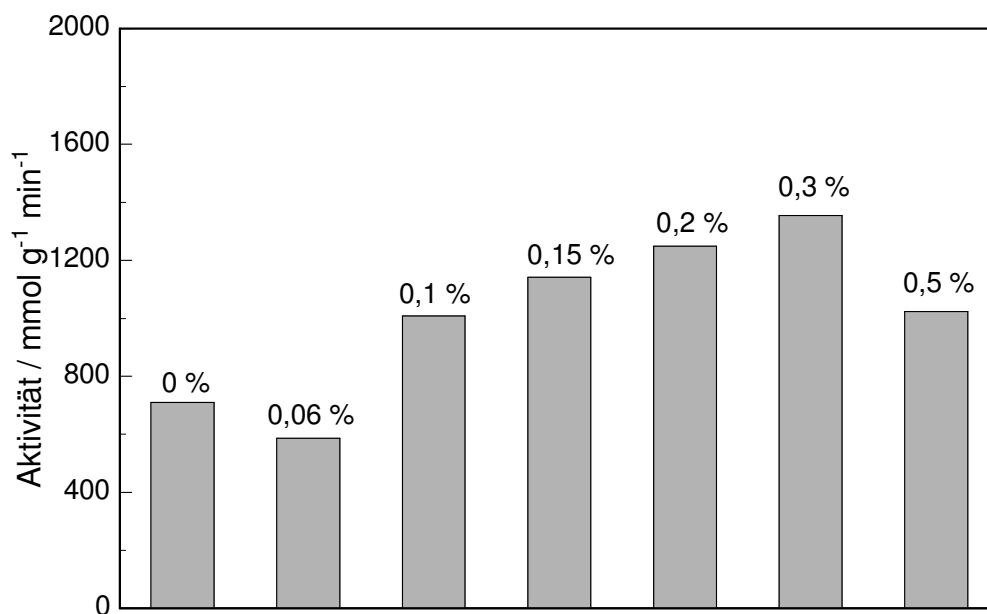


Abbildung 5-25: Einfluss des Natriumoxidgehalts (angegeben über den Balken) des Trägers auf die Aktivität von 0,3 % Goldkatalysatoren (Au/Al₂O₃), die mit DP Urea hergestellt wurden.

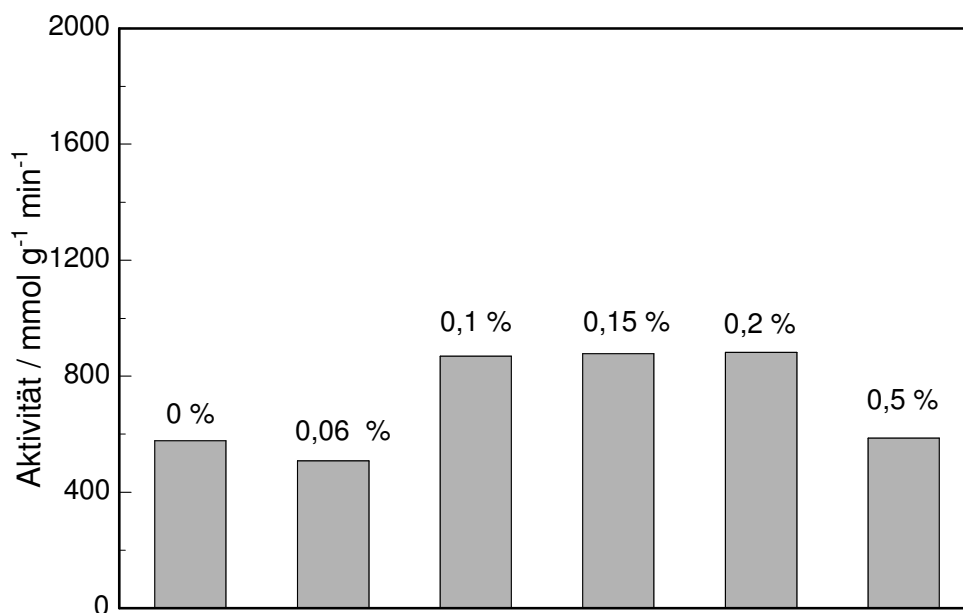


Abbildung 5-26: Einfluss des Natriumoxidgehalts (angegeben über den Balken) des Trägers auf die Aktivität von 0,3 % Goldkatalysatoren (Au/Al₂O₃), die mit der incipient wetness hergestellt wurden.

In den Arbeiten von Gluhoi et al. [33] wurden stark positive Effekte vor allem für den Zusatz von Lithiumoxid, anderen Alkalimetallen und Ceroxid beschrieben. Demnach spielen Alkali- und Erdalkalimetalle vor allem eine Rolle als Strukturpromotoren. Sie sollen die Bildung von kleinen, hochdispersen und thermisch stabilen Goldpartikeln fördern. Ferner wird auf Grund von DFT-Rechnungen über eine Wechselwirkung mit den Adsorbaten auf dem Gold spekuliert [33]. Dem Ceroxid wird hingegen eine Rolle im Reaktionsmechanismus der untersuchten Gasphasenreaktionen zugeschrieben, es soll als Co-Katalysator wirken und den für die Reaktion benötigten Sauerstoff zur Verfügung stellen. Ähnliche Wirkungsmechanismen wären auch in der Glucoseoxidation denkbar. Daher wurden mit verschiedenen undotierten, natriumoxiddotierten und lathanoxiddotierten Goldkatalysatoren TEM-Untersuchungen durchgeführt.

In Tabelle 5-6 sind die gefundenen Partikelgrößen dargestellt. Dabei wurde zusätzlich zum selbst dotierten Trägermaterial Puralox SCFa-90 auch ein vom Hersteller Sasol mit 0,3 % Na_2O dotiertes Puralox SCFa-90 eingesetzt, das im Folgenden als SCFa-90 Sasol dotiert bezeichnet wird.

Tabelle 5-6: Einfluss verschieden dotierter Trägermaterialien auf die Goldpartikelgrößen von 0,3 % Goldkatalysatoren ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Katalysator	Trägermaterial	Präparationsmethode	Goldpartikelgröße / nm
Au_dot01	SCFa-90 undotiert	DP Urea	1,5 - 2,9
Au_dot02	SCFa-90 0,3 % Na_2O selbst dotiert	DP Urea	1,6 - 3,7
Au_dot03	SCFa-90 0,3 % Na_2O Sasol dotiert	DP Urea	1,5 - 3,2
Au_dot04	SCFa-90 0,3 % La_2O_3 selbst dotiert	DP Urea	1,5 - 2,5

Katalysator	Trägermaterial	Präparationsmethode	Goldpartikelgröße / nm
Au_dot05	SCFa-90 undotiert	IW 2 M HCl	1,5 - 3,6
Au_dot06	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O selbst dotiert	IW 2 M HCl	1,8 - 2,2
Au_dot07	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O Sasol dotiert	IW 2 M HCl	2,4 - 3,9
Au_dot08	SCFa-90 0,3 % La ₂ O ₃ selbst dotiert	IW 2 M HCl	1,3 - 3,0

In Abbildung 5-27 und Abbildung 5-28 sind die Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren dargestellt. Die Katalysatoren wurden mit einer anderen Charge des Trägermaterials Puralox SCFa-90 hergestellt als die Katalysatoren des ersten Screenings (vgl. Abbildung 5-23 und Abbildung 5-24).

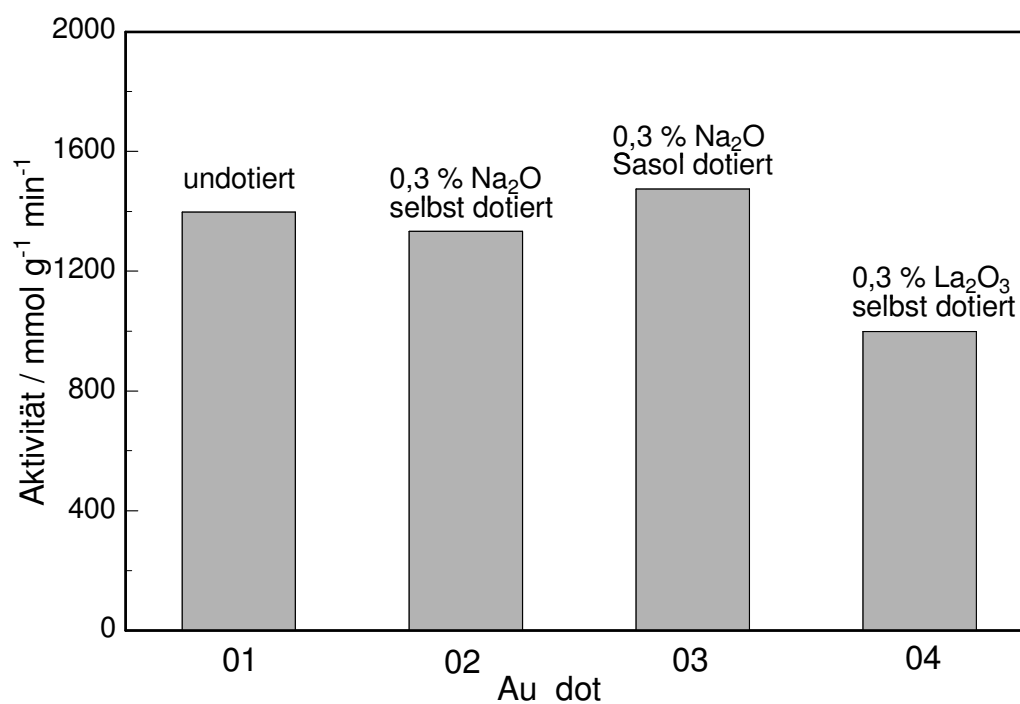


Abbildung 5-27: Aktivitäten der DP Urea Katalysatoren Au_dot_01-04 aus Tabelle 5-6.

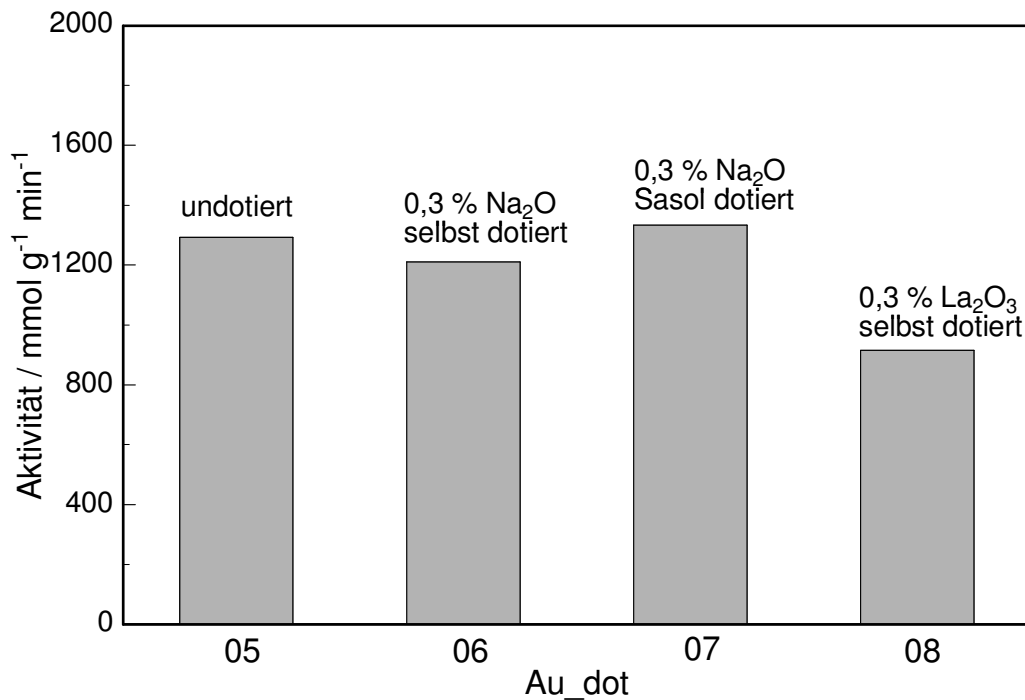


Abbildung 5-28: Aktivitäten der IW- Katalysatoren Au_dot_05-08 aus Tabelle 5-6.

Bei der zweiten Charge (Abbildung 5-27 und Abbildung 5-28) ist der positive Effekt der Dotierung mit Natriumoxid nicht so ausgeprägt und nur noch im Vergleich mit dem von Sasol dotierten Trägermaterial zu sehen. Der negative Einfluss von Lanthanoxid konnte allerdings trotzdem beobachtet werden und liegt in der gleichen Größenordnung wie beim ersten Screening. Die Aktivitäten waren um fast 30 % gegenüber dem undotierten Trägermaterial vermindert. Ein Zusammenhang zwischen der Aktivität der Katalysatoren und der Partikelgröße kann aber nicht hergestellt werden. Innerhalb einer Präparationsmethode sind die auf den einzelnen Trägermaterialien erzielten Partikelgrößen nahezu identisch. Eine Wirkung der metalloxidischen Dotanden als Strukturpromotoren wie sie von Gluhoi et al. [33] beschrieben wurden, kann demnach hier ausgeschlossen werden.

Auf Grund der guten Löslichkeit vor allem von Natriumoxid stellte sich die Frage nach dem Verbleib des Oxids auf dem Träger insbesondere während der DP Urea Herstellung und während der Glucoseoxidation. Dazu wurde einige Katalysatoren und Trägermaterialien aufgeschlossen und der Natriumgehalt

mittels ICP-AES bestimmt. Zunächst wurde der Natriumgehalt der einzelnen Trägermaterialien, so wie sie für die Präparation der Katalysatoren eingesetzt wurden, bestimmt. Außerdem wurde für die beiden Natriumoxid dotierten Trägermaterialien der Natriumgehalt nach Suspendierung des Trägermaterials in Wasser überprüft. Dazu wurden 2 g Träger in 100 ml deionisiertem Wasser suspendiert und für 1 h gerührt. Danach wurde das Trägermaterial abgetrennt und getrocknet.

Tabelle 5-7: Natriumoxidgehalt der verwendeten Trägermaterialien

Trägermaterial	Zustand	theoretischer Na ₂ O- Gehalt / %	tatsächlicher Na ₂ O -Gehalt / %
SCFa-90 undotiert	wie erhalten	0	0
SCFa-90 0,3 % Na ₂ O selbst dotiert	wie herge- stellt	0,30	0,28
SCFa-90 0,3 % Na ₂ O selbst dotiert	in H ₂ O suspendiert	0,30	0,08
SCFa-90 0,3 % Na ₂ O Sasol dotiert	wie erhalten	0,30	0,37
SCFa-90 0,3 % Na ₂ O Sasol dotiert	in H ₂ O suspendiert	0,30	0,21

Der undotierte Träger Puralox SCFa-90 enthält wie erwartet kein Natriumoxid. Der Natriumoxidgehalt des selbst dotierten Trägermaterials entspricht dem erwarteten Gehalt. Der von Sasol dotierte Träger hat einen Natriumoxidgehalt, der leicht oberhalb des angegebenen Werts liegt. Bei Wasserkontakt verlieren beide Natriumoxid dotierte Trägermaterialien einen großen Anteil ihres Natriumgehalts, d.h. es gelingt während der Dotierung nicht, dass Natrium fest in die Kristallstruktur des Trägers einzubauen. Der selbst dotierte Träger weist nach der Suspendierung in Wasser noch 30 % seines ursprünglichen Natriumoxids auf, der von Sasol dotierte noch 57 %. Über den bei Sasol durchgeführten

Dotierungsprozess sind leider keine Details bekannt, so dass keine Aussage über die Unterschiede zwischen den beiden Trägern gemacht werden kann.

Zusätzlich wurden die Natriumoxidgehalte von incipient wetness und DP Urea Katalysatoren vor und nach dem Einsatz in der Glucoseoxidation bestimmt (Tabelle 5-8).

Tabelle 5-8: Natriumoxidgehalte von frisch hergestellten und in der Glucoseoxidation eingesetzten Goldkatalysatoren, die mit der DP Urea und der incipient wetness Methode hergestellt wurden.

Katalysator	Träger	Präpara- tions- methode	theor. Na ₂ O- Gehalt / %	tatsächl. Na ₂ O - Gehalt / %
Au_dot02 frisch	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O selbst dotiert	DP Urea	0,3	0
Au_dot02 gebraucht	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O selbst dotiert	DP Urea	0,3	0
Au_dot03 frisch	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O Sasol dotiert	DP Urea	0,3	0,01
Au_dot03 gebraucht	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O Sasol dotiert	DP Urea	0,3	0,01
Au_dot06 unredu- ziert	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O selbst dotiert	IW 2 M HCl	0,3	0,28
Au_dot06 frisch	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O selbst dotiert	IW 2 M HCl	0,3	0,23
Au_dot06 gebraucht	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O selbst dotiert	IW 2 M HCl	0,3	0
Au_dot07 unredu- ziert	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O Sasol dotiert	IW 2 M HCl	0,3	0,38

Katalysator	Träger	Präpara- tions- methode	theor. Na ₂ O- Gehalt / %	tatsächl. Na ₂ O - Gehalt / %
Au_dot07 frisch	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O Sasol dotiert	IW 2 M HCl	0,3	0,37
Au_dot07 gebraucht	SCFa-90 0,3 % Na ₂ O Sasol dotiert	IW 2 M HCl	0,3	0

Bei Anwendung der DP Urea Methode kann es schon während der Katalysatorpräparation zu Natriumoxidverlusten kommen, da die Präparation in flüssiger Phase durchgeführt wird. Bei der incipient wetness Methode sind Natriumoxidverluste während der Präparation nicht zu erwarten. Bei den Katalysatoren, die mit der DP Urea Methode hergestellt wurden, zeigen sich tatsächlich schon nach der Katalysatorherstellung erhebliche Goldverluste. Bei dem von Sasol mit Natriumoxid dotierten Träger sind noch etwa 2 % des ursprünglich vorhandenen Natriumoxids nach der Katalysatorpräparation auf dem Katalysator vorhanden, die dann auch während des Einsatzes in der Glucoseoxidation auf dem Katalysator verbleiben. Bei den incipient wetness Katalysatoren wurde zusätzlich noch der Natriumgehalt der unreduzierten Katalysatoren bestimmt um einen Natriumverlust während der Gasphasenreduktion auszuschließen. Bei dem Katalysator, der selbst mit Natriumoxid dotiert wurde, scheint während der Reduktion ein geringer Natriumverlust aufzutreten. Bei den incipient wetness Katalysatoren, die auf dem von Sasol dotierten Trägermaterial präpariert wurden, bleibt das gesamte Natrium während der Reduktion erhalten. Nach dem Einsatz in der Glucoseoxidation war auf beiden Katalysatoren kein Natrium mehr nachweisbar.

Nachdem spätestens nach einem einmaligen Einsatz in der Glucoseoxidation kein Natrium mehr auf den Katalysatoren nachweisbar ist, stellt sich die Frage, wie sich die Aktivität dieser Katalysatoren bei mehrfachem Einsatz entwickelt. Daher wurde der Katalysator Au_dot09, der selbst mit 0,1 % Na₂O dotiert wurde und mit der DP Urea Methode hergestellt wurde, in 15 repeated batch Versuchen eingesetzt (Abbildung 5-29).

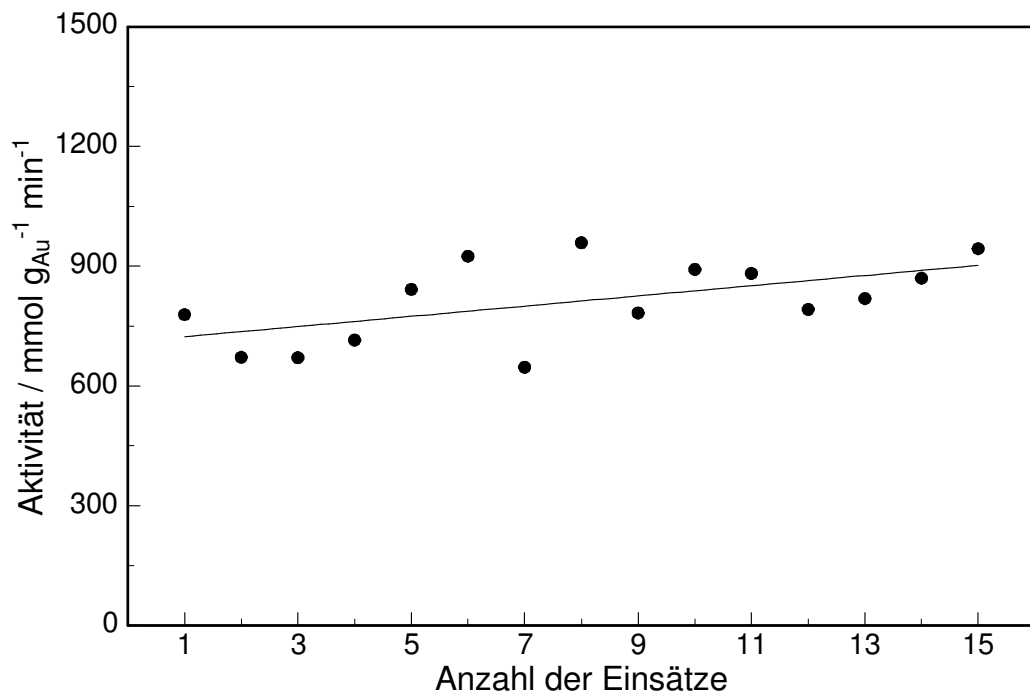


Abbildung 5-29: Langzeitstabilität eines 0,3 % Goldkatalysators ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$), der mit 0,1 % Na_2O dotiert und mit der DP Urea Methode hergestellt wurde.

Der Katalysator zeigt eine ausgezeichnete Langzeitstabilität. Die leichte Aktivitätszunahme mit steigender Anzahl der Einsätze kann mit einer leichten Stofftransportlimitierung bezüglich des Sauerstoffs während der ersten Einsätze erklärt werden. Da es im Verlauf der Versuche durch Abtrennung des Katalysators nach jedem Einsatz zu Katalysatorverlusten kommt, muss zu Beginn eine Katalysatormenge eingesetzt werden, für die eine leichte Stofftransportlimitierung vorliegt. Der aktivitätssteigernde Effekt durch die Dotierung mit Natriumoxid bleibt offensichtlich auch bei mehrmaligem Einsatz in der Glucoseoxidation erhalten, obwohl bereits nach der Katalysatorherstellung kein Natriumoxid mehr auf dem Träger vorhanden ist.

Insgesamt betrachtet, kann der Zusatz bestimmter Metalloxide einen starken Einfluss auf die Aktivität von Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation haben. Lanthanoxid zeigt einen stark negativen Effekt auf die Aktivität von Goldkatalysatoren, während Natriumoxid einen sehr stark positiven Effekt haben kann. In welcher Form die Metalloxide Einfluss auf die Goldpartikel nehmen, konnte nicht geklärt werden. Eine Wirkungsweise als Strukturpromotoren, wie von

Gluhoi et al. [33] beschrieben, konnte hier nicht bestätigt werden. Die gefundenen Partikelgrößen waren unabhängig vom Promotorzusatz. Außerdem verbleiben die Promotoren nicht auf dem Trägermaterial, wenn der Träger bzw. der Katalysator mit Wasser in Kontakt kommen. Daher können auch elektronische Wechselwirkungen der Dotanden ausgeschlossen werden. Trotzdem bleibt die Aktivität der Katalysatoren auch bei mehrfachem Einsatz konstant auf dem erhöhten Niveau. Die Wirkung der Dotanden muss daher während der Katalysatorpräparation stattfinden. Denkbar ist eine Beeinflussung der Morphologie der Goldpartikel, die sich dann auf die Aktivität der Katalysatoren auswirkt. Wie stark die Effekte ausgeprägt sind, scheint auch von der Charge des verwendeten Trägermaterials abzuhängen. Bei der ersten Charge konnte für Natrium ein stark aktivitätssteigernder Effekt von bis 50 % mehr Aktivität festgestellt werden, bei der zweiten Charge hingegen war der Effekt nur sehr schwach ausgeprägt. Der negative Einfluss des Lanthanoxids war in beiden Fällen etwa gleich stark ausgeprägt. Als Konsequenz aus diesen Experimenten wurde das Trägermaterial Puralox SCFa-90 mit 0,3 % Natriumoxid dotiert.

5.4 Scale-up der Katalysatorpräparation

Die bisher beschriebenen Katalysatorpräparationen wurden in einem Maßstab von maximal 2 – 4 g durchgeführt. Im Hinblick auf eine technische Umsetzung der Katalysatorpräparation ist es allerdings erforderlich, die Präparationsmethoden in einen größeren Maßstab zu überführen. In dieser Arbeit wurde zunächst der Maßstab der beiden Präparationsmethoden DP Urea und incipient wetness vergrößert. Auf ein Scale-up für die DP NaOH Methode wurde aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit dieser Methode verzichtet.

5.4.1 Scale-up der deposition-precipitation Methode mit Urea als Fällungsmittel

Für den bisher beschriebenen 2 g Maßstab wurden 2 g Trägermaterial in 100 ml einer 0,21 M Harnstofflösung suspendiert und mit dem benötigten Volumen der Goldsäurestammlösung (5 g l^{-1} Gold) versetzt (typischerweise

0,4 ml Goldsäurelösung für einen 0,1 % $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator). In diesem Fall beträgt das Harnstoff/Goldverhältnis etwa 2000. Würde dieser Maßstab einfach um einen Faktor x vergrößert, würde eine sehr große Menge Abwasser anfallen. Außerdem wäre für die Herstellung von 20 g Katalysator schon ein 2 l-Reaktor notwendig. Dies ist für eine technische Anwendung nur bedingt akzeptabel. Daher wurde versucht das Harnstoff/Goldverhältnis zu verkleinern um das Volumen der Trägersuspension während der Präparation zu verringern. Das ermöglicht dann sowohl eine Einsparung an Harnstoff, als auch die Verwendung von kleineren Reaktoren sowie eine Verringerung der Abwassermenge. Für die Untersuchung wurden mehrere 0,1 % $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren hergestellt, bei denen jeweils ein anderes molares Harnstoff/Goldverhältnis gewählt wurde.

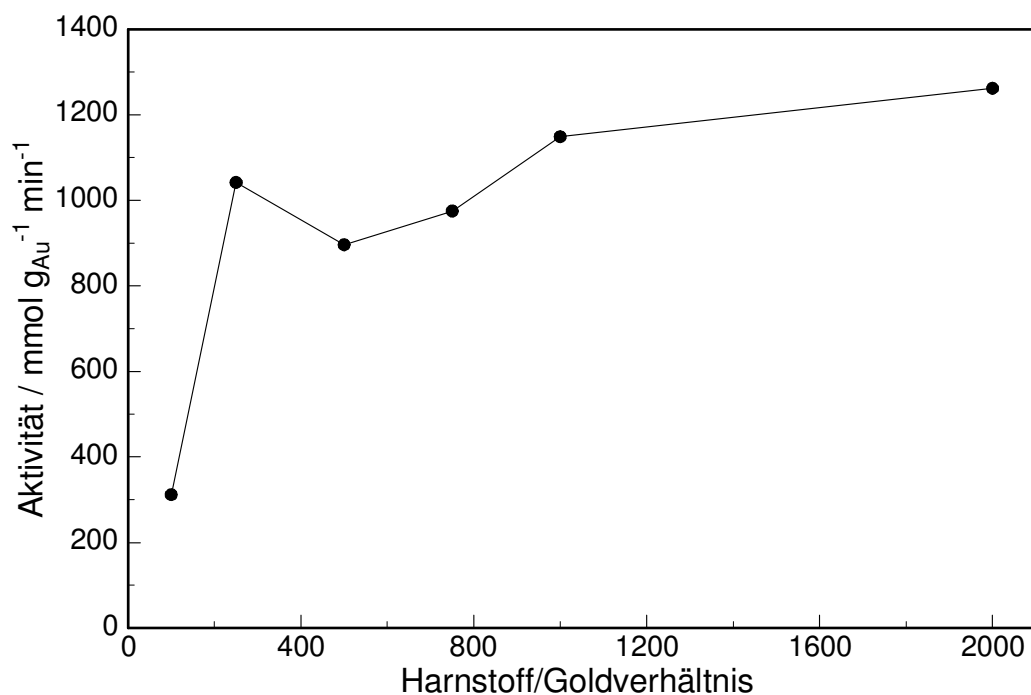


Abbildung 5-30: Einfluss des Harnstoff/Goldverhältnis auf die Aktivität von 0,1 % Goldkatalysatoren ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Puralox SCFa-90).

Wie in Abbildung 5-30 zu sehen ist, hat das Harnstoff-/Goldverhältnis über weite Strecken kaum Einfluss auf die Aktivität der Goldkatalysatoren. Erst bei einem Harnstoff/Goldverhältnis <100 zeigt sich eine deutlich verminderte Aktivität.

Für das Scale-up wurde zunächst der Maßstab auf 10 g Katalysator bei einem

Harnstoff/Goldverhältnis von 400 erweitert. Das Volumen der Harnstofflösung ergab sich dabei zu 300 ml. Die Aktivität des resultierenden Katalysators betrug unter Standardbedingungen etwa $2000 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$.



a



b

Abbildung 5-31: Reaktoren für die Herstellung von DP Urea Katalysatoren; a) 500 ml Reaktor (bis 10 g Katalysator), b) 5 l Reaktor (bis 200 g Katalysator).

Da die Präparation im 10 g Maßstab sehr gut möglich war, wurde der Maßstab auf eine Katalysatormenge von ca. 200 g erweitert. Dabei ergab sich das Volumen unter Beibehaltung des Harnstoff/Goldverhältnis zu 5 l Harnstofflösung. In Abbildung 5-31 ist der verwendete Reaktoraufbau für den 5 l Maßstab zu sehen. Der Reaktor ist ein Glasreaktor mit Temperiermantel und Bodenauslass. Die Durchmischung der Reaktionssuspension erfolgt mit einem Ankerrührer. Außerdem ist der Reaktor mit einem Rückflusskühler versehen. Wie auch im kleinen Maßstab wird der Reaktor auf 80 °C vortemperiert. Dann wird das Trägermaterial im Reaktor in der Harnstofflösung suspendiert und die Goldsäurelösung zugesetzt. Anschließend wird die Suspension für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Ablauf der Fällungszeit wird die Fällungssuspension über den Bodenauslass des Reaktors abgelassen und eine Stunde unter Rühren abge-

kühlt (5 l Becherglas). Anschließend wird der Katalysatorprecursor in zwei Portionen über eine 500 ml Glasfritte (Porosität 4) abgesaugt und jeweils mit 2000 ml deionisiertem Wasser gewaschen. Der daraus erhaltene Precursor wird über Nacht im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Der aktive Katalysator wird durch Calcinierung des Precursors bei 200 °C erhalten. Die Aktivität des Katalysators betrug ebenfalls etwa $2000 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Damit liegt die Aktivität dieses Katalysators noch über der Aktivität eines 0,3 % Au/KR-90 DP Urea Katalysators, der aus einer 2 g Charge erhalten wurde ($1315 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Das Scale-up der DP Urea Methode in den 200 g Maßstab gelingt sehr gut bei Verringerung des Harnstoff/Goldverhältnis von 2000 auf 400 im 200 g Maßstab.

5.4.2 Scale-up der incipient wetness Methode

Beim Scale-up der incipient wetness Methode waren andere Dinge zu beachten als bei der DP Urea Methode. Vor allem durften während der Präparation keine metallischen Gegenstände zum Einsatz kommen, an denen die goldsäurehaltige Imprägnierlösung schon vorab hätte reduziert werden können. Im 2 g Maßstab stellte dies kein Problem dar, da die Durchmischung des Trägermaterials in einem Achat-Mörser manuell stattfand. In einem Scale-up musste jedoch das Rühren automatisiert werden. Für einen ersten Scale-up wurde der Maßstab zunächst auf 10 g Katalysator vergrößert. Da keine metallischen Materialien verwendet werden durften, wurde ein Becherglas als Rührgefäß verwendet. Als Rührwerkzeug diente ein Kammrührer aus Teflon, der passend zum Becherglas gefertigt wurde. Durch die Kammform konnte eine gute Durchmischung gewährleistet werden. Teflon ist chemisch inert, so dass es weder durch die Goldsäure angegriffen werden kann, noch die Goldsäure zu reduzieren vermag. Angetrieben wurde der Rührer mit Hilfe eines Rührwerks. In das Becherglas wurden 10 g Trägermaterial (Puralox KR-90) gegeben und durchmischt. Das Volumen der Imprägnierlösung wurde wie auch im 2 g Maßstab durch das Porenvolumen des verwendeten Trägermaterials festgelegt und betrug 5 ml. Während der Durchmischung wurde die goldsäurehaltige Imprägnierlösung mit einer Pipette zu dem Trägermaterial getropft. Nach beendeter

Zugabe begann das Trägermaterial leicht feucht zu werden. Die Aktivität des so erhalten Katalysators betrug $1650 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Als nächster Schritt war ein Scale-up in einen Maßstab von etwa 100 g Katalysator vorgesehen. Hierfür war nicht nur ein anderes Rührsystem erforderlich, sondern auch eine Automatisierung der Zugabe der Imprägnierlösung. Auch hier musste die Anforderung erfüllt werden, dass alle mit der Goldsäure in Kontakt kommenden Teile nicht aus Metall bestehen dürfen. Eine handelsübliche Küchenmaschine der Fa. Bosch, bei der sowohl das Rührgefäß als auch Deckel und Rührwerkzeuge aus Kunststoff gefertigt sind, erfüllte diese Anforderung.

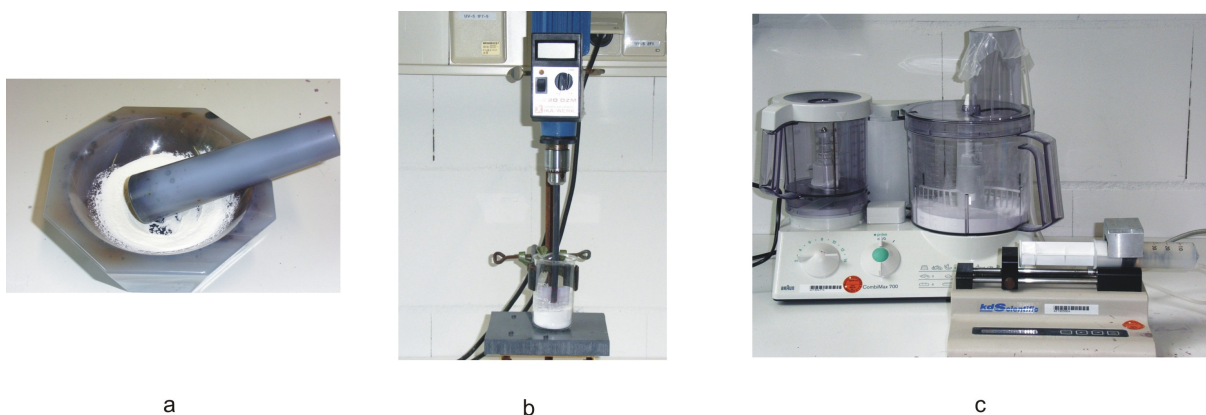


Abbildung 5-32: Versuchsaapparaturen für die incipient wetness Methode; a) Achat-Mörser (bis 2 g Katalysator); b) Becherglas mit Kammrührer (bis 20 g Katalysator); c) Küchenmaschine mit Spritzenpumpe (bis 500 g Katalysator).

Die Zugabe der Imprägnierlösung wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe und einer 50 ml Einmalspritze realisiert. Über den Luerlockanschluss der Spritze wurde mit Hilfe eines Silikonschlauches die Imprägnierlösung in die Rührschüssel gegeben. Für den 100 g Ansatz eines 0,3 % Au/KR-90-Katalysators wurden 99,7 g Trägermaterial in die Rührschüssel gegeben und 0,6 g Wasserstoff-tetrachloroaurat in 50 ml 2 M Salzsäure gelöst. Das Volumen der Imprägnierlösung ergibt sich hier ebenfalls aus dem Porenvolumen des verwendeten Trägermaterials. Die Geschwindigkeit der Zugabe wurde mit Hilfe der Spritzenpumpe auf 75 ml min^{-1} eingestellt. Die Aktivität des resultierenden Katalysators betrug $1800 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Mit diesem Aufbau konnte das Scale-up auf Chargen von bis zu 500 g Katalysator erweitert werden. Die Aktivität der resultierenden Katalysatoren blieb auch dabei unverändert bei $1800 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ und entspricht damit den Aktivitäten der Katalysatoren, die im 2 g Maßstab

hergestellt wurden.

5.4.3 Scale-up der Dotierung mit Natriumoxid

Die Imprägnierung mit dem Metallnitrat erfolgte mit der incipient wetness Methode. Daher wurde beim Scale-up der Dotierung analog dem Scale-up der Herstellung von Goldkatalysatoren nach dieser Methode (Kapitel 5.4.2) verfahren. Zunächst erfolgte eine Erweiterung des Maßstabs von 2 g auf 10 g Trägermaterial im Becherglas. Später wurde der Maßstab auf bis zu 100 g Trägermaterial erweitert. Die Aktivitäten der Katalysatoren, die auf den Trägermaterialien, die aus den erweiterten Ansätzen resultierten, hergestellt wurden, entsprachen den Aktivitäten aus dem 2 g Maßstab.

5.4.4 Scale-up der Reduktion

Auch bei der Reduktion der incipient wetness Katalysatoren musste eine Maßstabsvergrößerung durchgeführt werden. Dabei musste beachtet werden, dass die Aktivität der aus der Reduktion resultierenden Katalysatoren von vielen unterschiedlichen Faktoren abhängt. Bei der Reduktion befindet sich der Katalysator in einem Porzellanschiffchen innerhalb eines Röhrenofens. Der Ofeninnenraum wird vom Reduktionsgas mit einer bestimmten Flussrate durchströmt. Das Gas diffundiert dabei durch den Katalysator in dem Schiffchen (Katalysatorbett) und reduziert das Gold auf dem Träger. Daher kommt der Tiefe des Katalysatorbetts und der Flussrate des Gases während der Reduktion eine besondere Bedeutung zu, da diese beiden Größen die Diffusion des Reduktionsgases besonders stark beeinflussen.

Die Reduktion kleiner Katalysatorchargen bis zu 5 g wurden in einem Röhrenofen der Fa. Ströhlein in einem Quarzrohr mit einem Rohrdurchmesser von 20 mm und einer Länge von 450 mm durchgeführt. Die Katalysatoren wurden in Porzellanschiffchen mit einer maximalen Betttiefe von 5 mm in den Ofen gegeben. Der Gasfluss des Formiergases (95/5 v/v Stickstoff/Wasserstoff) betrug in allen Fällen 2 l min^{-1} und die Reduktionsdauer 2 h. Die Aktivität der

Katalysatoren, die durch dieses Reduktionsprotokoll gewonnen wurden, wurde als Referenz angesehen.

Zur Reduktion größerer Katalysatorchargen über 5 g wurde ein Röhrenofen der Fa. Nabertherm verwendet. Dieser Ofen ist mit einem Keramikrohr von 1000 mm Länge und einem Durchmesser von 95 mm ausgestattet. In diesem Keramikrohr befindet sich ein Quarzrohr von 90 mm Durchmesser und einer Länge von 1000 mm, dass im Gegensatz zu dem Keramikrohr gasdicht ist. Es sollte nun ein Reduktionsprotokoll entwickelt werden, dass es ermöglicht, große Katalysatormengen bis zu 50 g in einer Charge zu reduzieren, so dass die resultierenden Katalysatoren die gleiche Aktivität aufweisen wie die Referenzkatalysatoren aus den kleinen Chargen. Dazu wurde eine Katalysatorcharge von 500 g eines 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysators (Puralox KR-90, IW 2 M HCl) hergestellt und für die Reduktionsexperimente benutzt. Das Aufheizen des Ofens und des Katalysators wurden als kritische Parameter identifiziert. Im Rahmen des Reduktionsprotokolls in dem kleinen Röhrenofen wurde der Katalysator in den Ofen gegeben und im Formiergasstrom auf die gewünschte Reduktionstemperatur von 250 °C aufgeheizt. Die Zieltemperatur wurde dabei innerhalb von maximal 10 Minuten erreicht. Bei Verwendung des großen Reduktionsofens benötigte das Aufheizen des Röhrenofens auf die gewünschte Temperatur einen viel längeren Zeitraum (mindestens 1-2 h). Dabei war es erforderlich, jedes Mal die Temperatur mittels eines Thermoelementes, das in der Mitte des Quarzrohres platziert wurde, zu überprüfen. Der interne Temperaturfühler des Ofens war wegen des verwendeten Aufbaus mit dem Quarzrohr innerhalb eines Keramikrohres nicht mehr hinreichend aussagekräftig. Auf Grund der größeren Katalysatormengen dauerte es ebenfalls länger, bis die gesamte Katalysatormenge die gewünschte Temperatur erreicht hatte. Daher wurde zunächst der Ofen mit dem Quarzrohr bis zur gewünschten Innentemperatur im Quarzrohr aufgeheizt. Dann wurde der Katalysator auf Porzellanschälchen in das Quarzrohr gegeben (siehe Abbildung 5-33) und im Stickstoffstrom über eine definierte Zeitspanne vorgeheizt. Danach wurde das Gas auf Formiergas umgestellt und die eigentliche Reduktion gestartet.

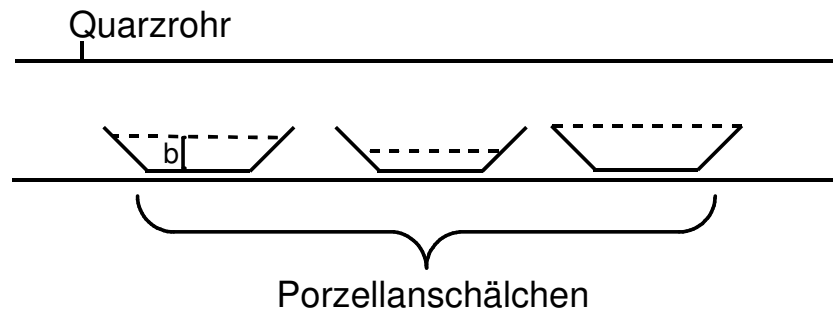


Abbildung 5-33: Schematische Darstellung des Quarzrohrs mit Porzellanschiffchen im Inneren des Reduktionsofens. Dabei wird eine Betttiefe b von 5 mm durch 10 g Katalysator pro Schälchen realisiert und eine Betttiefe b von 10 mm durch 20 g Katalysator pro Schälchen. Eine Betttiefe b von 5 mm und 20 g Katalysator pro Charge wurde durch Verwendung von zwei Schälchen mit jeweils 10 g Katalysator realisiert.

Zunächst wurde die Erforderlichkeit der Temperierungsphase untersucht und anschließend deren optimale Dauer ermittelt. In Tabelle 5-9 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass eine Temperierungsphase zwischen 15 und 30 Minuten erforderlich ist. Diese Versuche wurden mit Katalysatormengen von jeweils 20 g durchgeführt. Da im weiteren Verlauf deutlich größere Mengen eingesetzt werden sollten, wurde eine Dauer der Temperierungsphase von 30 Minuten als optimal angesehen und im Weiteren verwendet.

Tabelle 5-9: Einfluss der Temperierungsphase bei der Reduktion auf die Katalysatoraktivität (20 g Katalysator 0,3 % Au/Al₂O₃ Katalysator, $b = 5$ mm, Flussrate 3 l min⁻¹)

Katalysator	Dauer der Tem- perierung in N ₂ / min	Dauer der Reduk- tion in H ₂ /N ₂ / min	Aktivität / mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹
Reduktion_V1	0	15	1100
Reduktion_V2	15	15	1500
Reduktion_V3	30	15	1500

Des Weiteren wurde der Einfluss der Betttiefe bei der Reduktion überprüft. Die unterschiedliche Betttiefe wurde durch Verdoppelung der Katalysatormenge im Porzellanschälchen realisiert (Tabelle 5-10).

Tabelle 5-10: Einfluss der Betttiefe während der Reduktion auf die Katalysatoraktivität (30 min Temperierung in N₂, 15 min Reduktion in H₂/N₂, 20 g 0,3 % Au/Al₂O₃ Katalysator, Flussrate 3 l min⁻¹)

Katalysator	Betttiefe / mm	Katalysator-menge / g	Aktivität / mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹
Reduktion_V3	5	10	1600
Reduktion_V4	10	20	1100

Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Betttiefe zu einer deutlichen Abnahme der Aktivität führt. Aus technischer Sicht handelt es sich bei dem verwendeten Versuchsaufbau um einen diffusiven Festbettreaktor. Das heißt, die Verteilung des Gases im Feststoff erfolgt allein durch Diffusion. Daher wirkt sich eine geringere Betttiefe natürlich günstig aus, da hier die Diffusionswege kürzer sind und es daher zur einer effektiveren Entfernung von Chlorid kommt. Außerdem kommt es bei nicht ausreichender Verteilung des Wasserstoffs in der Katalysatorschicht teilweise anstelle der Reduktion zu einer Calcinierung des Katalysators. Werden chloridhaltige Goldkatalysatorprecursoren jedoch calciniert, kommt es zu Ausbildung großer Goldpartikel, die keine katalytische Aktivität aufweisen (vgl. Kapitel 2.1.3). Um das Verhältnis von Reduktion zu Calcinierung möglichst groß zu halten, muss eine ausreichende Diffusion des Wasserstoffs gewährleistet sein. Besser wäre eine Durchführung der Reduktion im Drehrohrföfen oder in der Wirbelschicht, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Betttiefe von maximal 5 mm als optimal angesehen und kam im Folgenden auch immer zur Anwendung.

Als dritter Faktor wurde die Flussrate des Reduktionsgases (Formiergas, N₂/H₂ 95/5 v/v) untersucht. Dazu wurde Katalysatorchargen mit Flussraten von 1, 3 und 7 l min⁻¹ reduziert und die Aktivitäten bestimmt.

Tabelle 5-11: Einfluss der Gasflussrate während der Reduktion auf die Katalysatoraktivität (20 g 0,3 % Au/Al₂O₃ Katalysator, b = 5 mm, 30 min Temperierung, 15 min Reduktion)

Katalysator	Katalysator- menge / g	Flussrate / l min ⁻¹	Aktivität / mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹
Reduktion_V5	20	1	1300
Reduktion_V6	20	3	1400
Reduktion_V7	20	7	1900

Eine Erhöhung der Flussrate von 1 l min⁻¹ auf 7 l min⁻¹ führt zu einem Anstieg der Aktivität des resultierenden Katalysators um 30 %. Durch die Erhöhung der Gasflussrate kommt es zu einer verbesserten Diffusion des Reduktionsgases durch das Katalysatorbett. Dadurch wird vor allem das schon erwähnte Verhältnis von Reduktion zu Calcinierung günstig beeinflusst und auch die Eliminierung von Chlorid verbessert. Insgesamt wirken sich kurze Kontaktzeiten zwischen Katalysator und Reduktionsgas günstig auf die Aktivität der resultierenden Katalysatoren aus.

Aus den hier vorgestellten Experimenten ergab sich folgendes Reduktionsprotokoll. Der Röhrenofen wird zunächst auf die gewünschte Reduktionstemperatur gebracht. Dann wird der Katalysator in einem geeigneten Porzellanschälchen mit einer Katalysatorbetttiefe von maximal 5 mm in den Ofen gegeben und für 30 Minuten im Inertgasstrom (Stickstoff) temperiert. Anschließend wird die Gasart auf Formiergas (95:5 v/v Stickstoff/Wasserstoff) umgestellt und für 15 min die Reduktion durchgeführt.

Mit diesem Reduktionsprotokoll wurde dann schrittweise die Katalysatormenge während der Reduktion bis auf 50 g pro Reduktionscharge (5 Porzellanschälchen mit jeweils 10 g Katalysator) erhöht. Die Aktivität der 50 g-Charge betrug 1700 mmol g_{Au}⁻¹ min⁻¹, die Aktivität des Referenzkatalysators (aus dem kleinen Röhrenofen) betrug 1780 mmol g_{Au}⁻¹ min⁻¹. Es ist damit gelungen, ein Reduktionsprotokoll für die Reduktion größerer Katalysatorchargen zu entwickeln, das zu Katalysatoren führt, deren Aktivitäten denen kleiner Chargen entsprechen. Bei einer weiteren Maßstabsvergrößerung im Falle einer technischen Anwen-

dung wäre die Durchführung der Reduktion in einem Drehrohrofen oder in einem Wirbelschichtreaktor zu bevorzugen, da dort ein besserer Kontakt zwischen dem Reduktionsgas und dem Katalysatorprecursor sowie eine effektivere Entfernung des Chlorids gewährleistet wäre.

5.5 Zusammenfassung

Mit der deposition-precipitation Methode mit Harnstoff als Fällungsmittel und der incipient wetness Methode wurden zwei Präparationsmethoden für Goldkatalysatoren entwickelt, die zu hochaktiven und hochselektiven Katalysatoren für die Glucoseoxidation führen. Es konnte gezeigt werden, dass die incipient wetness Methode entgegen der Berichte aus der Literatur durchaus für die Präparation von aktiven Goldkatalysatoren mit kleinen Goldpartikeln führt. Darüber hinaus ergab eine Dotierung des verwendeten Aluminiumoxids mit metalloxidischen Dotanden erhebliche Veränderungen der katalytischen Aktivität der Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation. Dabei zeigte eine Dotierung mit Natriumoxid die größten aktivitätssteigernden Effekte, während Lanthanoxid die Aktivität stark herabsetzte.

Die in dieser Arbeit hergestellten Goldkatalysatoren erfüllen viele Anforderungen, die an Katalysatoren gestellt werden, die in technischen Prozessen eingesetzt werden. Beide Präparationsmethoden können reproduzierbar sowohl bezüglich des Goldgehaltes als auch der Aktivität durchgeführt werden. Die Goldgehalte der Katalysatoren können definiert über weite Bereiche bis mindestens 10 % Au eingestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die Katalysatorprecursoren als auch die reduzierten Katalysatoren eine sehr gute Lagerfähigkeit aufweisen. Sowohl die deposition-precipitation Methode mit Harnstoff als auch die incipient wetness Methode wurden durch ein Scale-up soweit im Maßstab vergrößert, dass es möglich ist, mehrere hundert Gramm Katalysator in einer Charge herzustellen. Dabei entsprechen die Aktivitäten der Katalysatoren, die im großen Maßstab hergestellt werden, den Aktivitäten der Katalysatoren aus dem kleineren Entwicklungsmaßstab. Beide Präparationsmethoden sind grundsätzlich für eine technische Anwendung geeignet, der inci-

ipient wetness Methoden ist aber wegen der Vermeidung von Abwässern der Vorzug zu geben. Bei der Präparation mit der DP Urea Methode entstehen aufgrund der Durchführung in flüssiger Phase und nötiger Waschprozeduren bei der Herstellung von ca. 200 g Katalysator etwa 10 l mit Ammoniak belastetes Abwasser. Bei der incipient wetness Methode entsteht kein Abwasser, da die gesamte Imprägnierlösung von den Poren des Trägermaterials aufgenommen wird.

6 Aspekte des Einsatzes von Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation

Es wurde die Struktursensitivität der Glucoseoxidation sowie die Langzeitstabilität der Katalysatoren vor allem bei hohen Glucosekonzentrationen sowie die Empfindlichkeit der Katalysatoren auf bestimmte Katalysatorgifte untersucht.

6.1 Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Goldbeladung, Aktivität und Goldpartikelgröße

Beim Einsatz unterschiedlich beladener Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation fiel auf, dass Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Goldbeladung unterschiedliche Aktivitäten aufwiesen. Dieses Phänomen wurde mit Hilfe von TEM-Analysen von ausgewählten Katalysatoren näher untersucht. Für diese Experimente wurde eine Anzahl von Goldkatalysatoren mit unterschiedlichen Goldbeladungen sowohl mit der deposition-precipitation Methode mit Harnstoff als Fällungsmittel als auch mit der incipient wetness Methode hergestellt. Die Goldgehalte der DP Urea Katalysatoren lagen zwischen 0,1 und 10 %, die der incipient wetness Katalysatoren zwischen 0,1 und 7,5 %. In Abbildung 6-1 ist die Aktivität der Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrem Goldgehalt aufgetragen. Die höchsten Aktivitäten werden jeweils für die Katalysatoren mit den niedrigsten Goldgehalten beobachtet. Mit steigendem Goldgehalt sinkt die Aktivität sehr stark ab. Ab Goldgehalten von etwa 4 % bleibt die Aktivität der Katalysatoren nahezu konstant. Die Beziehung zwischen Aktivität und Goldgehalt ist unabhängig von der Präparationsmethode und auch die Aktivitäten der Katalysatoren sind unabhängig von der Präparationsmethode.

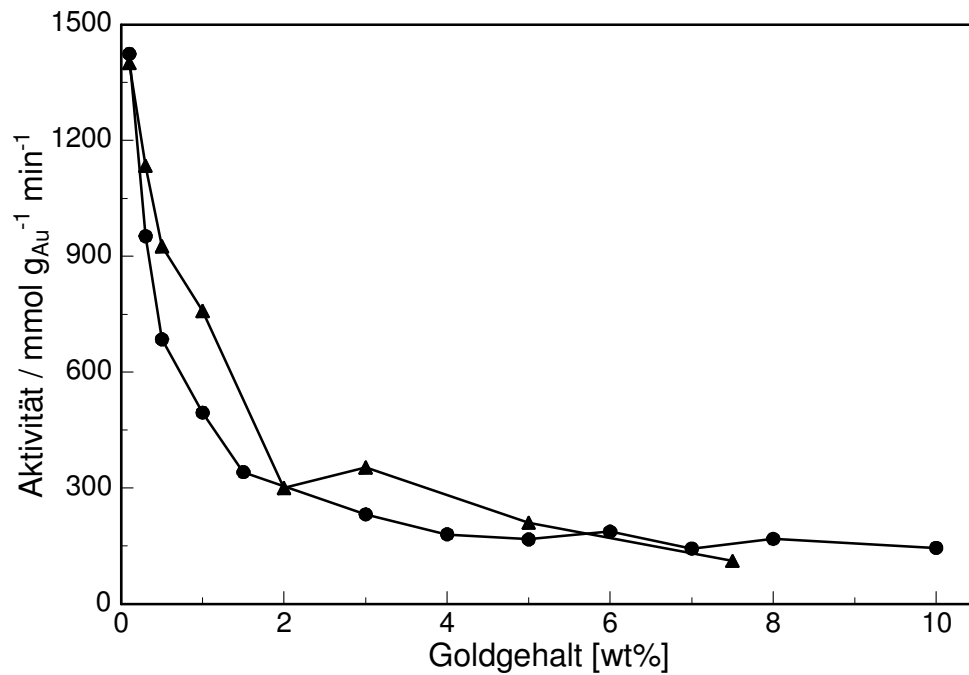


Abbildung 6-1: Aktivität in Abhängigkeit vom Goldgehalt von DP Urea (●) und incipient wetness (▲) Katalysatoren (Au/Al₂O₃, Puralox SCFa-90, Sasol dotiert).

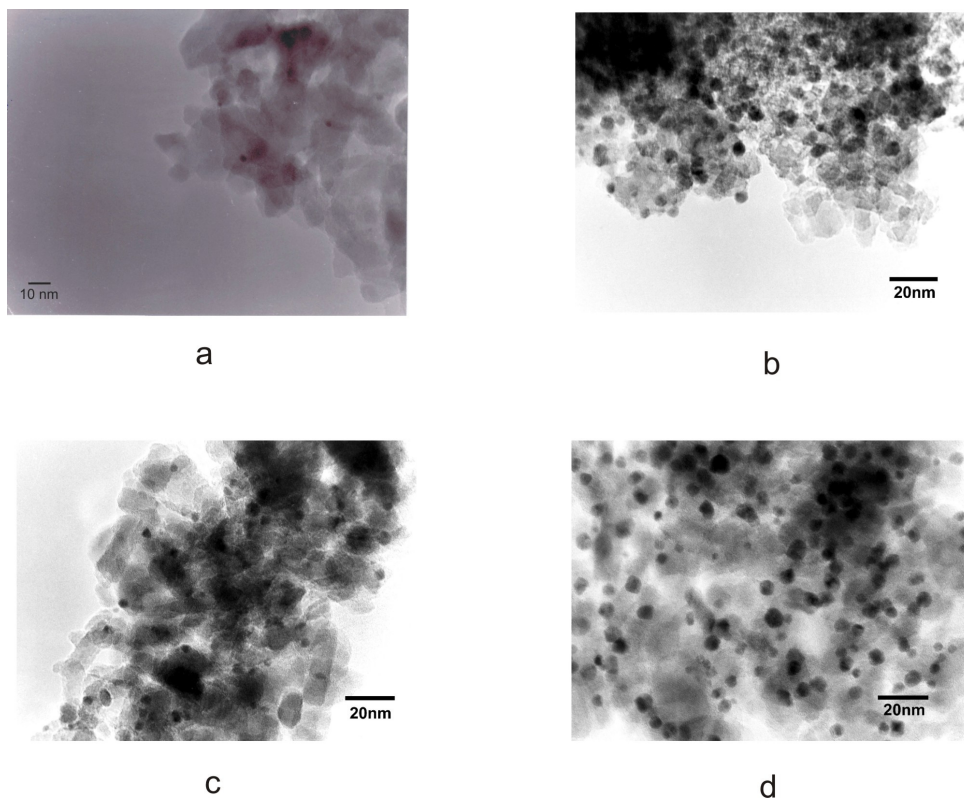


Abbildung 6-2: TEM-Analyse der DP Urea Katalysatoren (a) 0,1 wt% Au/Al₂O₃; (b) 0,5 wt% Au/Al₂O₃; (c) 1,5 wt% Au/Al₂O₃; (d) 10 wt% Au/Al₂O₃

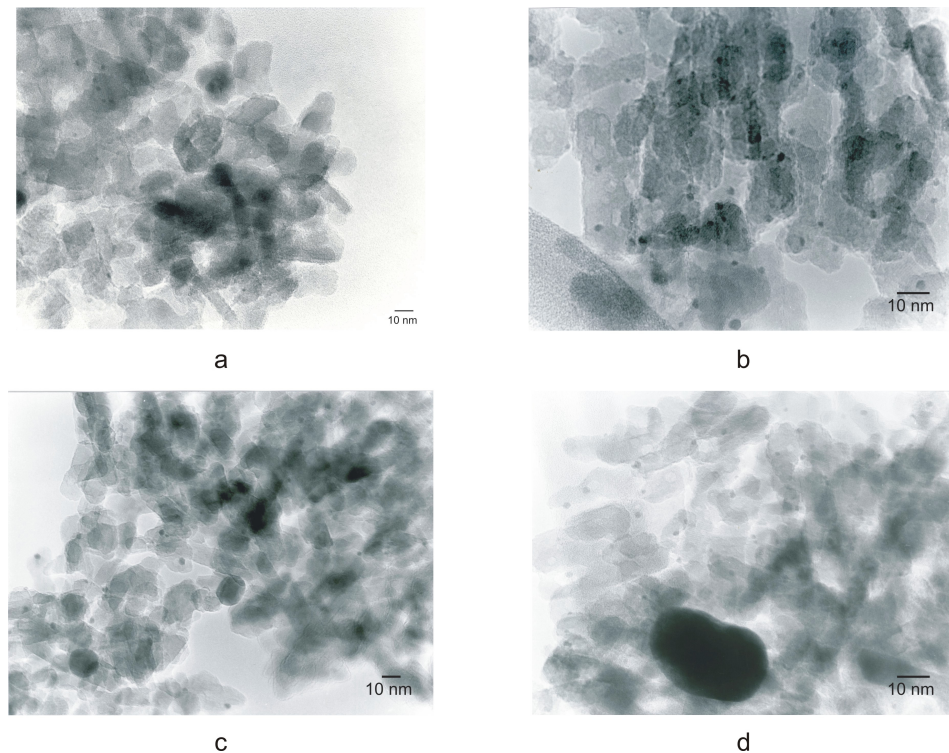


Abbildung 6-3: TEM-Analyse der incipient wetness Katalysatoren (a) 0,3 wt% Au/Al₂O₃; (b) 1 wt% Au/Al₂O₃; (c) 3 wt% Au/Al₂O₃; (d) 5 wt% Au/Al₂O₃

Die TEM-Aufnahmen der hochaktiven Katalysatoren mit 0,1 wt% (DP Urea Abbildung 6-2 a) bzw. 0,3 wt% (incipient wetness Abbildung 6-3 a) zeigen sehr kleine Goldpartikel mit Durchmessern von 1,2 – 3 nm für beide Katalysatoren. Dabei ist die mittlere Partikelgröße des 0,1 % Katalysators (DP Urea) ein bisschen kleiner (1,6 nm) als die mittlere Partikelgröße des 0,3 % Katalysators mit 1,9 nm. Der Unterschied in den mittleren Partikelgrößen dieser beiden Katalysatoren steht in guter Übereinstimmung mit den leicht unterschiedlichen Aktivitäten. Der 0,3 % Katalysator hat mit $1100 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ eine leicht geringere Aktivität als der 0,1 % Katalysator mit $1400 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Eine Erhöhung des Goldgehaltes führt für beide Präparationsmethoden zu einem Anstieg der Partikelgrößen. Für den 1 % Katalysator (incipient wetness; Abbildung 6-2 b) werden Goldpartikel mit Durchmessern zwischen 1,5 und 6 nm gefunden. Die mittlere Partikelgröße dieses Katalysators beträgt 2,8 nm. Eine weitere Erhöhung des Goldgehaltes auf 3 % bzw. 5 % führt zu Katalysatoren mit drei unterschiedlichen Arten von Goldpartikeln. Zum einen gibt es sehr kleine Goldpartikel mit Durchmessern zwischen 2 und 5 nm. Daneben finden sich aber auch einige Goldpartikel von mittlerer Größe mit Durchmesser zwischen 10 und 25 nm. Außerdem finden

sich noch vereinzelt sehr große Goldpartikel bis zu einem Durchmesser von 50 nm (3 % Au) bis 200 nm (5 % Au). Für den Katalysator mit 10 % Gold (DP Urea) finden sich ebenfalls zwei Arten von Goldpartikeln: sehr kleine Goldpartikel von 2-10 nm Durchmesser und einige größere Partikel mit bis zu 30 nm Durchmesser.

Für Gasphasenreaktionen wie beispielsweise die CO-Oxidation wird in der Literatur [172, 173] eine starke Abhängigkeit der Aktivität der Goldkatalysatoren von der Goldpartikelgröße beschrieben. Für Flüssigphasenreaktionen wurde ein solcher Zusammenhang bislang nur von Comotti et al. [129] für die Glucoseoxidation beschrieben. Es wurde der Zusammenhang zwischen der Partikelgröße von Goldkolloiden und deren Aktivität in der Glucoseoxidation untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass Goldpartikel maximal einen Durchmesser von 10 nm aufweisen dürfen, um in der Glucoseoxidation aktiv zu sein.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass auf jedem Katalysator solche kleinen Goldpartikel mit Partikeldurchmessern von maximal 10 nm vorhanden sind. Allerdings liegt auf den Katalysatoren mit höheren Goldgehalten > 1% ein Teil des Goldes auch in Partikeln vor, deren Durchmesser zum Teil erheblich größer ist als die erforderlichen 10 nm. Diese Goldpartikel sind in der Glucoseoxidation nicht aktiv.

Betrachtet man nur die Goldpartikel, die kleiner als 10 nm und damit aktiv in der Glucoseoxidation sind, weisen die TEM-Aufnahmen (Abbildung 6-2 d und Abbildung 6-3 d) des 10 % Goldkatalysators (DP Urea) und des 5 % Goldkatalysators (incipient wetness) eine mittlere Partikelgröße von 4,5 nm (10 % Au) bzw. 3,1 nm (5 % Au) auf. Auf der Basis dieser mittleren Partikelgrößen kann eine Turnover-Frequenz (TOF) mit Hilfe des Magic Cluster Modells [174] abgeschätzt werden. Das Magic Cluster Modell basiert auf der Annahme, dass ein Nanopartikel aus einem zentralen Goldatom besteht, welches von einer dichtesten Packung von identischen Atomen umgeben ist [174]. Diese Abschätzung führt zu dem Ergebnis, dass der 5 % Goldkatalysator um einen Faktor von 1,3 aktiver sein sollte als der 10 % Goldkatalysator. Im Experi-

ment war der 5 % Goldkatalysator in guter Übereinstimmung mit der Theorie 1,45fach aktiver als der 10 % Goldkatalysator. Der Kurvenverlauf aus Abbildung 6-1 wird also durch mehrere Effekte beeinflusst. Zum einen nimmt die Partikelgröße mit steigender Goldbeladung zu. Die Aktivität der Katalysatoren sinkt mit steigender Partikelgröße und damit mit steigender Goldbeladung. Bei sehr hohen Goldbeladungen >2 % liegt das Gold auf den Katalysatoren auch in Partikeln vor, die aufgrund ihres großen Durchmessers nicht mehr an der katalytischen Reaktion teilnehmen. Daher ist hier nur noch ein Teil des Goldes für die katalytische Aktivität verantwortlich. Da aber keine genauen Partikelgrößenverteilungen für jeden einzelnen Katalysator zu Verfügung standen, konnte die Aktivität nicht nur auf den katalytisch aktiven Teil bezogen werden, sondern nur auf den Gesamtgoldgehalt. Der Bezug der katalytischen Aktivität auf den Gesamtmetallgehalt stellt im Bezug auf eine technische Anwendung die wichtigere Größe dar, da für die Kosten eines technischen Prozesses das gesamte eingesetzte Gold eine Rolle spielt und nicht nur der katalytisch aktive Teil.

Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität mit steigendem Goldgehalt infolge eines Anstiegs der Partikelgrößen abnimmt. Bei hohen Goldgehalten liegt ein Teil des Goldes auch in katalytisch inaktiver Form auf dem Katalysator vor. Daher verbietet es sich aus technischer Sicht, Katalysatoren mit hohen Goldgehalten einzusetzen. Goldkatalysatoren mit extrem geringen Goldgehalten liefern zwar die höchsten Aktivitäten, sind jedoch aufgrund des geringen Goldgehaltes auch sehr empfindlich gegenüber desaktivierenden Substanzen (vgl. Kapitel 6.2). Für ein effizientes wie robustes Verfahren sollte daher der Einsatz von Goldkatalysatoren mit Goldgehalten zwischen 0,3 und 1 % Gold bevorzugt werden.

6.2 Langzeitstabilität von Goldkatalysatoren

Die Langzeitstabilität von Katalysatoren ist ein sehr wichtiger Aspekt im Hinblick auf eine technische Anwendung. Insbesondere bei der Verwendung von teuren Edelmetallen wie Gold ist es unerlässlich, dass der Katalysator

eine ausreichende Langzeitstabilität zeigt, da ansonsten der Anteil der Katalysatorkosten am Prozess zu hoch ist. Daher wurden die in dieser Arbeit hergestellten Goldkatalysatoren intensiv auf ihre Langzeitstabilität in der Glucoseoxidation untersucht. Zunächst wurde geprüft, ob die Präparationsmethode einen Einfluss auf die Langzeitstabilität der Katalysatoren hat. Dazu wurde jeweils ein 0,3% Au/Al₂O₃-Katalysator mit der DP Urea Methode und der incipient wetness Methode hergestellt und unter Standardreaktionsbedingungen (Glucoseanfangskonzentration 100 mM, pH 9, 40 °C, Sauerstoffflussrate 500 ml min⁻¹) in repeated batch Versuchen verwendet. Dazu wurde der Katalysator in der Glucoseoxidation eingesetzt bis ein vollständiger Umsatz erreicht wurde. Nach dem Batch wurde der Katalysator aus der Reaktionssuspension über eine Glasfritte abgetrennt, gewaschen, über Nacht getrocknet und erneut in der Glucoseoxidation eingesetzt. In Abbildung 6-4 ist die Aktivität des Katalysators, der mit der DP Urea Methode hergestellt wurde, über die Anzahl der repeated batch Versuche aufgetragen.

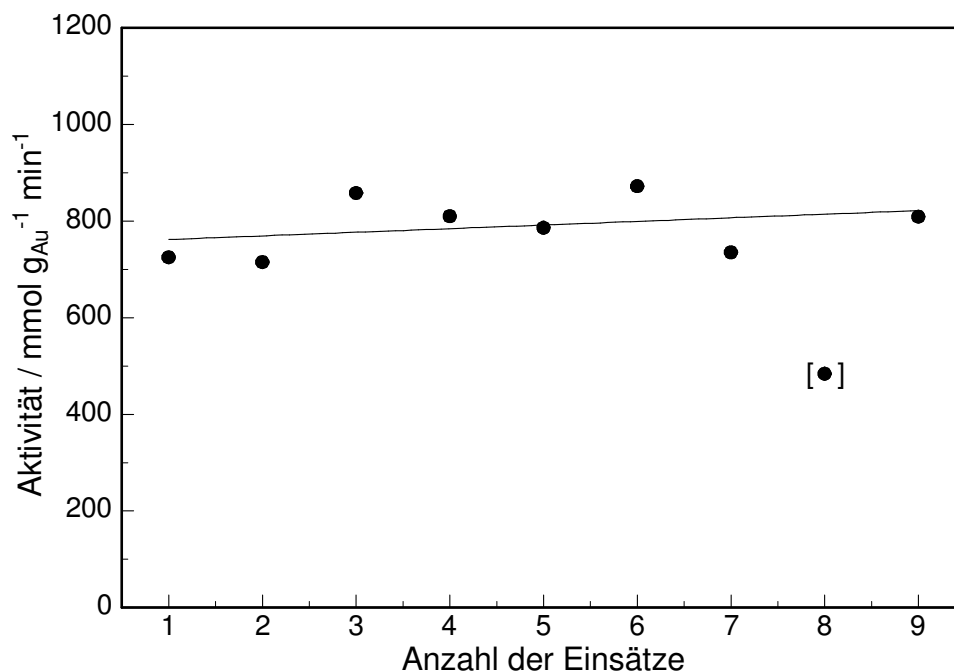


Abbildung 6-4: Langzeitstabilität eines 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysators, der mit der DP Urea Methode hergestellt wurde.

Der Katalysator zeigt über neun repeated batches eine ausgezeichnete Langzeitstabilität. Einsatz 8 wird als experimenteller Ausreißer angesehen.

Nach dem neunten Einsatz wurde das Experiment abgebrochen und der Goldgehalt des Katalysators wie in Kapitel 4.4.2 beschrieben mittels ICP-AES bestimmt und mit dem Ausgangswert verglichen. Es zeigte sich, dass während der 9 Einsätze kein Goldleaching auftrat.

In Abbildung 6-5 ist die Aktivität eines 0,3 % Goldkatalysators, der mit der incipient wetness Methode hergestellt wurde, über die Anzahl der Einsätze in der Glucoseoxidation aufgetragen.

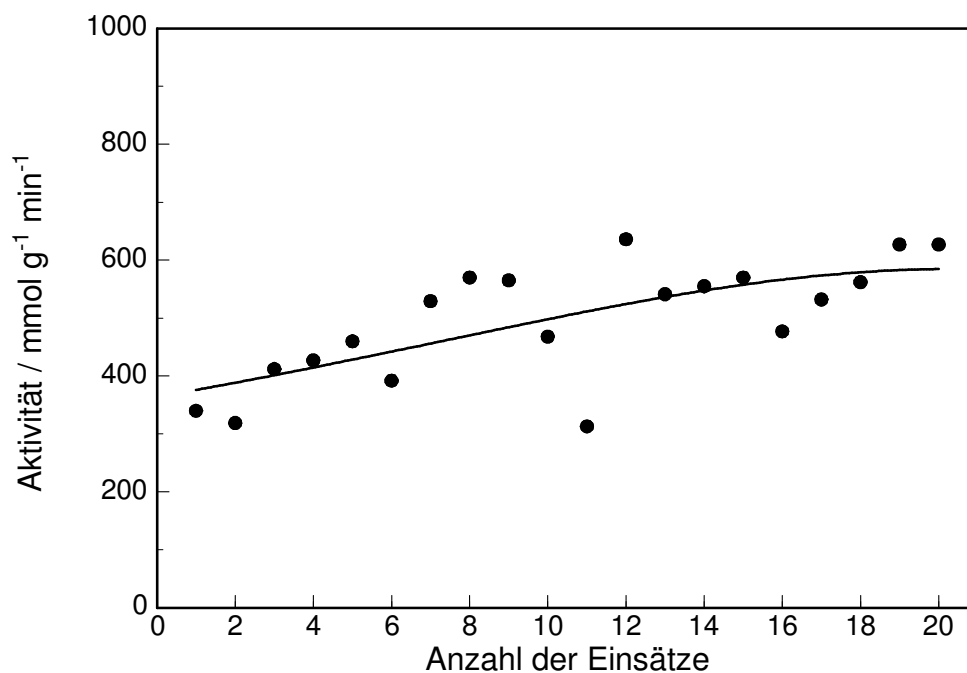


Abbildung 6-5: Langzeitstabilität eines 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysators, der mit der incipient wetness Methode hergestellt wurde.

Der Katalysator wurde in zwanzig repeated batch Versuchen eingesetzt. Während der ersten acht Einsätze zeigt sich zunächst ein Anstieg der Katalysatoraktivität mit zunehmender Anzahl der Einsätze. Zwischen dem 13. und 20. Einsatz bleibt die Aktivität dann innerhalb einer Schwankungsbreite konstant. Die ansteigende Katalysatoraktivität während der ersten zwölf Einsätze hat ihre Ursache in einer abnehmenden Stofftransportlimitierung. Da es im Verlauf der zwanzig Versuche aufgrund der Abtrennung des Katalysators durch Filtration zu Verlusten an Katalysatormasse kommt, musste das Experiment mit einer Katalysatormenge begonnen werden, bei

der bekanntermaßen (siehe Kapitel 7.1) eine externe Stofftransportlimitierung durch Sauerstoff auftritt. Nach dem 12. Einsatz hat die Katalysatormasse soweit abgenommen, dass keine Sauerstofflimitierung mehr auftritt. ICP-AES-Analysen vor dem ersten und nach dem letzten Einsatz zeigten, dass während der zwanzig Einsätze keinerlei Goldleaching auftrat.

Sowohl bei dem DP Urea Katalysator, als auch bei dem incipient wetness Katalysator betrug die Selektivität bezüglich Gluconat > 99 %. Beide Präparationsmethoden führen zu Goldkatalysatoren, die unter Standardreaktionsbedingungen eine ausgezeichnete Langzeitstabilität aufweisen.

Unter Standardreaktionsbedingungen wurde in dieser Arbeit mit einer Glucoseanfangskonzentration von 100 mM gearbeitet. Dies entspricht etwa einer 2 %igen Glucoselösung. Bei einer Umsetzung der heterogen katalysierten Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren kämen hingegen deutlich höhere Glucosekonzentrationen zum Einsatz. Daher wurden auch Experimente zur Langzeitstabilität in konzentrierten Glucoselösungen durchgeführt. Dazu wurden die Katalysatoren in 30 %igen Glucoselösungen eingesetzt. 30 %ige Glucoselösungen stellen eine realistische Konzentration im technischen Einsatz dar. Der Reaktionsaufbau wurde dazu leicht modifiziert. Da aufgrund der höheren Glucosekonzentration auch die Gluconsäurekonzentration anstieg, musste die Konzentration der zur Titration verwendeten Natronlauge ebenfalls erhöht werden. Die unter Standardreaktionsbedingungen verwendeten Titroline-Titratoren sind nur für den normalen Laborbedarf geeignet und können zur Titration mit 16 % Natronlauge nicht verwendet werden. Daher wurde auf pH-Dulcometer der Fa. Prominent zurückgegriffen, die das Titrationsmittel mit einer geeigneten Membranpumpe fördern. Des Weiteren war die Viskosität der Glucoselösung zu hoch, als dass die Reaktionssuspension noch mit einem Magnetrührsystem gerührt werden konnte. Daher kam ein Propellerrührer zum Einsatz, der mit einem Rührwerk betrieben wurde.

In Abbildung 6-6 ist die Aktivität eines 0,1 % Au/Al₂O₃-Katalysators, der mit der DP Urea Methode hergestellt wurde, über die Anzahl der Einsätze

aufgetragen. Bei diesem Experiment wurde der Katalysator insgesamt elf Mal in der Glucoseoxidation eingesetzt.

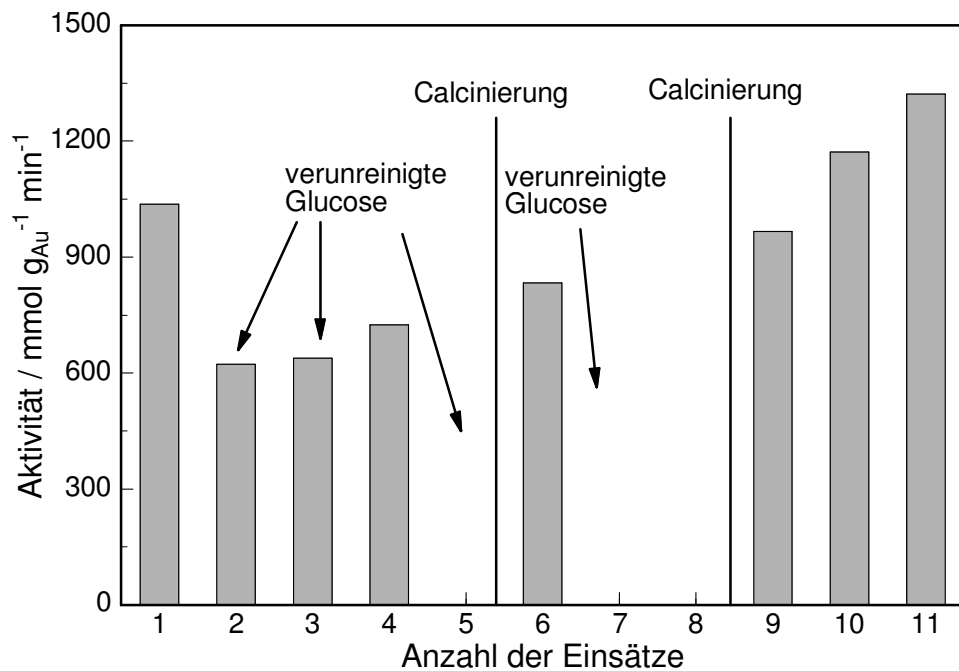


Abbildung 6-6: Langzeitstabilitätsexperiment eines 0,1 %Au/Al₂O₃-Katalysators, der mit der DP Urea Methode hergestellt wurde. ($c_{0, \text{Glucose}} = 30 \text{ wt\%}$; $c_{\text{Katalysator}} = 1 \text{ g l}^{-1}$)

Bei einigen Einsätzen (Batch 2, 3, 5, 7 und 8) wurde eine Glucose eingesetzt, die mit einer Substanz verunreinigt war, die den Katalysator vergiftete. Eine Identifizierung dieser Substanz gelang nicht, aber es fiel auf, dass die Stickstoffzahl bei dieser Glucose gegenüber der sonst verwendeten Glucose erhöht war [175]. Eine Möglichkeit wäre eine Verunreinigung mit Proteinen aus dem Herstellungsprozess bei dem Stärke enzymatisch gespalten wird. Beim ersten Einsatz zeigt der Katalysator eine sehr gute Aktivität. In den beiden nächsten Einsätzen, in denen die verunreinigte Glucose eingesetzt wurde, ist die Aktivität schon stark vermindert. In Batch 3 zeigte der Katalysator zudem eine sehr lange Formierungsphase (siehe Kapitel 7.6) von ca. 24 h bevor die Reaktion einsetzte. Als in Batch 4 wieder die üblicherweise verwendete Glucose angeboten wurde, stieg die Aktivität wieder leicht an. Bei einem erneuten Angebot der verunreinigten Glucose zeigte der Katalysator keinerlei Aktivität mehr. Daher wurde der Katalysator zwischen Batch 5 und 6 für zwei Stunden bei 200 °C calciniert. Beim sechsten Einsatz zeigte der

Katalysator dann wieder eine zufrieden stellende Aktivität, die jedoch noch unter der Ausgangsaktivität lag. Im siebten Einsatz wurde dem Katalysator erneut die verunreinigte Glucose angeboten, es erfolgte jedoch wiederum keinerlei Umsatz. Auch die normale Glucose wurde im achten Einsatz nicht umgesetzt. Daher erfolgte eine erneute Calcinierung des Katalysators. Danach wurde der Katalysator in den Einsätzen 9 – 11 nur noch mit der üblicherweise verwendeten Glucose umgesetzt. Es zeigte sich eine mit der Anzahl der Einsätze ansteigende Aktivität. Im Verlauf dieses Langzeitexperimentes kam es durch die Verwendung der verunreinigten Glucose zu einer Vergiftung des Katalysators. Diese Vergiftung ist zumindest teilweise reversibel, da der Katalysator durch Calcinierung reaktiviert werden konnte. Ein Teil der Vergiftung scheint allerdings auch irreversibel zu sein, denn nach der ersten Umsetzung mit der verunreinigten Glucose kommt es noch zu einer zweiten Umsetzung, danach erfolgt jedoch auch nach der Reaktivierung des Katalysators keine weitere Umsetzung der verunreinigten Glucose. Die steigende Aktivität während der letzten drei Einsätze lässt zusätzlich vermuten, dass nicht alle Verunreinigungen während der Calcinierung entfernt wurden. Es scheint allerdings zu einem Abbau der Verunreinigungen während der Batches 9 – 11 zu kommen.

Die Langzeitstabilität des DP Urea Katalysators ist demnach ausgezeichnet, da er trotz mehrfacher Vergiftung und Reaktivierung nach elf Einsätzen die Ausgangsaktivität wieder erreicht und sogar übertrifft. Die höhere Aktivität des Katalysators nach elf Einsätzen als zu Beginn des Experiments liegt vermutlich an einer verminderten Stofftransportlimitierung bei den letzten Einsätzen. Die am Ende des Experiments zurück gewonnene Katalysatormasse betrug 0,7 g, entsprechend 70 % der Ausgangsmasse. ICP-AES-Analysen ergaben keinerlei Goldleaching während des Experimentes.

In Abbildung 6-7 ist die Aktivität eines 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysators, der mit der incipient wetness Methode hergestellt wurde, über die Anzahl seiner Einsätze in der Glucoseoxidation bei einer technisch relevanten Glucosekonzentration von 30 wt% aufgetragen.

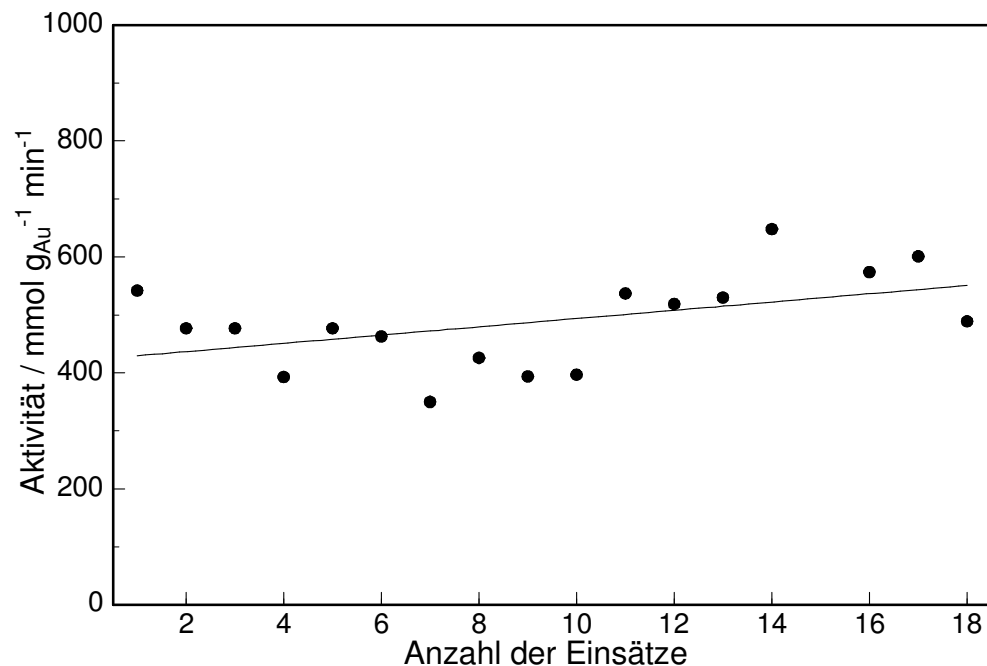


Abbildung 6-7: Langzeitstabilität eines 0,3 % Au/A₂O₃-Katalysators, der mit der incipient wetness Methode hergestellt wurde. ($c_{0, \text{Glucose}} = 30 \text{ wt\%}$; $c_{\text{Katalysator}} = 0,5 \text{ g l}^{-1}$).

Der Katalysator wurde in 18 repeated batches eingesetzt. Die ansteigende Aktivität während der letzten Einsätze ist auch in diesem Fall auf eine abnehmende Stofftransportlimitierung zurückzuführen. Der Katalysator zeigt eine ausgezeichnete Langzeitstabilität und auch hier konnten ICP-AES Untersuchungen kein Goldleaching nachweisen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sowohl die DP Urea-Methode als auch die incipient wetness Methode zu sehr langzeitstabilen Katalysatoren führen. Diese Langzeitstabilität ist auch bei hohen Glucosekonzentrationen von 30 wt% gegeben, die stark an einen zukünftigen technischen Prozess angelehnt sind.

6.3 Einfluss verschiedener Anionen auf die Katalysatoraktivität

Über den negativen Einfluss, den Chlorid auf die Goldpartikelgröße während der Präparation von Goldkatalysatoren hat, wurde in Kapitel 5 bereits einge-

hend berichtet. In der Literatur wird häufig auch ein negativer Einfluss von Chlorid auf die Aktivität von Goldkatalysatoren beschrieben, wenn es während der Reaktion anwesend ist [66, 78, 164, 172]. Es wird berichtet, dass der Aktivitäts mindernde Effekt des Chlorids durch eine Blockierung der aktiven Zentren hervorgerufen wird. Die Literaturberichte beziehen sich jedoch nur auf die Gasphasenoxidation von Kohlenmonoxid. Für goldkatalysierte Flüssigphasenoxidationen wie die Glucoseoxidation wurde der Einfluss von Chlorid und anderen Anionen bislang nicht untersucht. In dieser Arbeit wurde daher der Einfluss der häufigsten Anionen wie Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat betrachtet. Dazu wurde eine Charge eines 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysators mit der deposition-precipitation Methode mit Harnstoff als Fällungsmittel hergestellt und in der Glucoseoxidation eingesetzt. Der Reaktionssuspension wurden die Anionen in Form ihrer Wasserstoffsäuren zugesetzt und die Aktivität des Katalysators bestimmt. Für jede Reaktion wurde ein frischer Katalysator eingesetzt.

Tabelle 6-1: Einfluss der Chloridkonzentration in der Reaktionssuspension auf die Katalysatoraktivität eines 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysators (DP Urea) unter Standardreaktionsbedingungen

Chloridkonzentration / mM	Aktivität / mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹
0	590
1	590
10	370
50	120

In Tabelle 6-1 ist die Aktivität des Goldkatalysators in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration zu sehen. Eine geringe Chloridkonzentration von 1 mM hat noch keinen Einfluss auf die Aktivität. Bei der Konzentration von 50 mM zeigt sich eine Verminderung der Katalysatoraktivität um 80 %. Chlorid hat demnach auch in Flüssigphasenoxidationen einen stark negativen Einfluss auf die Katalysatoraktivität. In Tabelle 6-2 ist die Aktivität des Goldkatalysators in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration zu sehen.

Tabelle 6-2: Einfluss der Sulfatkonzentration in der Reaktionssuspension auf die Katalysatoraktivität eines 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysators (DP Urea) unter Standardreaktionsbedingungen

Sulfatkonzentration / mM	Aktivität / mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹
0	560
1	520
10	560
50	500

Sulfat zeigt im Gegensatz zu Chlorid keinen störenden Einfluss auf die Katalysatoraktivität. Die größte Aktivitätsänderung beträgt 10 %, was der Schwankungsbreite der Aktivität eines Katalysators bei mehreren Einsätzen entspricht.

In Tabelle 6-3 ist die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Phosphatkonzentration angegeben.

Tabelle 6-3: Einfluss der Phosphatkonzentration in der Reaktionssuspension auf die Katalysatoraktivität eines 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysators (DP Urea) unter Standardreaktionsbedingungen

Phosphatkonzentration / mM	Aktivität / mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹
0	560
1	490
10	380
50	380

Phosphat zeigte einen leicht negativen Effekt auf die Katalysatoraktivität. Bei Konzentration von 10 und 50 mM zeigten sich Aktivitätseinbußen von ca. 30 %. Einen linearen Zusammenhang zwischen der Aktivitätsverminderung und der Konzentration wie bei Chlorid konnte nicht beobachtet werden.

In Tabelle 6-4 ist die Katalysatoraktivität in Abhängigkeit von Nitratkonzentration angegeben.

Tabelle 6-4: Einfluss der Nitratkonzentration in der Reaktionssuspension auf die Katalysatoraktivität eines 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysators (DP Urea) unter Standardreaktionsbedingungen

Nitratkonzentration / mM	Aktivität / mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹
0	560
1	470
10	450

Auch Nitrat hat einen aktivitätsmindernden Effekt. Bei einer Nitratkonzentration von 10 mM sinkt die Aktivität des Katalysators um 20 %.

Da Chlorid den stärksten Effekt auf die Katalysatoraktivität zeigte, wurde anhand dieses Beispiels untersucht, ob die Inhibierung reversibel ist oder nicht. Dazu wurde eine 0,3 % Goldkatalysator mit der incipient wetness Methode hergestellt und in repeated batch Versuchen mit unterschiedlichen Chloridkonzentrationen eingesetzt. Zwischen den Einsätzen wurde der Katalysator aus der Reaktionssuspension durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und sofort in einer neuen Reaktion eingesetzt. Die dabei erhaltenen Aktivitäten sind in Tabelle 6-5 angegeben.

Tabelle 6-5: Untersuchung zur Reversibilität der Chloridvergiftung an einem 0,3 % Au/Al₂O₃-Katalysator, der mit der incipient wetness Methode hergestellt wurde.

Anzahl der Einsätze	Chloridkonzentration / mmol l ⁻¹	Aktivität / mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹
1	0	950
2	5	700
3	20	480
4	0	950
5	100	180
6	0	950

Der incipient wetness Katalysator zeigte sich als ebenso chloridempfindlich wie die DP Urea Katalysatoren. Bei einer Chloridkonzentration von 100 mmol l^{-1} zeigte sich ein Aktivitätsverlust von über 80 %. Die Vergiftung ist allerdings reversibel. Allein durch Waschen konnte die Inhibierung komplett rückgängig gemacht werden.

Die Ergebnisse dieser Experimente lassen den Schluss zu, dass Goldkatalysatoren sehr empfindlich auf verschiedene Anionen in der Reaktions-suspension reagieren. Den stärksten negativen Einfluss hat Chlorid. Bei einer Chloridkonzentration von 100 mM wurde die Aktivität des Katalysators um über 80 % gesenkt. Der Effekt kann allerdings durch Waschen des Katalysators rückgängig gemacht werden, so dass bei Verunreinigung mit Chlorid der Katalysator nicht dauerhaft beschädigt wird. Aufgrund der starken Empfindlichkeit der Goldkatalysatoren gegen eine Vielzahl von Anionen ist darauf zu achten, dass für die Reaktion verwendete Wasser möglichst komplett zu entsalzen.

7 Kinetik der Glucoseoxidation

Für einen technischen Einsatz von Katalysatoren ist es unerlässlich, Kenntnis über die Kinetik der betreffenden Reaktion zu haben, um die Anlage korrekt auslegen zu können. Bei einem heterogenen Reaktionssystem wie es im Fall der Glucoseoxidation vorliegt, hängt die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung nicht nur von der chemischen Reaktion selbst, sondern auch von deren Zusammenwirken mit der Kinetik der Transportvorgänge an der Phasengrenzfläche sowie im Katalysator ab. Die reine Kinetik der chemischen Reaktion wird als Mikrokinetik bezeichnet, während man beim Zusammenwirken von chemischer Reaktion und Transportvorgängen von der Makrokinetik spricht.

In dieser Arbeit wurde die Mikrokinetik der Glucoseoxidation untersucht. Die mikrokinetischen Daten einer Reaktion können teilweise Hinweise auf zugrunde liegende Mechanismen liefern.

Die kinetischen Untersuchungen der Glucoseoxidation wurden mit einem 0,31 % Au/Al₂O₃-Katalysator durchgeführt, der mit der incipient wetness Methode hergestellt wurde. Die Untersuchungen wurden bei 1 bar Sauerstoffdruck unter Variation der Reaktionsparameter Katalysatorkonzentration, pH-Wert, Temperatur und Glucoseanfangskonzentration durchgeführt. Dazu wurde immer ein Parameter variiert, während die übrigen konstant gehalten wurden. Um Sauerstofflimitierungen zu vermeiden, wurde während der Messungen die Sauerstoffkonzentration in der wässrigen Phase gemessen. Die Standardbedingungen waren pH 9, 40 °C, 140 mg l⁻¹ Katalysator, eine Sauerstoffflussrate von 500 ml min⁻¹ und eine Glucoseanfangskonzentration von 100 mM. Es wurde die Reaktionsordnung bezüglich Glucose sowie die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmt.

Für eine Untersuchung der Mikrokinetik müssen Stofftransporteinflüsse ausgeschlossen werden. Bei der Glucoseoxidation können sowohl interne Stofftransportlimitierungen (Porendiffusion) als auch externe Stofftransportlimitierungen (Filmdiffusion) auftreten. Zum Ausschluss von Porendiffusion wurden feine

Pulverkatalysatoren mit einer geringen Goldbeladung eingesetzt. Zum Ausschluss von externen Stofftransportlimitierungen wurde eine hohe Rührerdrehzahl von 900 min^{-1} verwendet.

7.1 Einfluss der Katalysatorkonzentration

Sauerstoff stellt aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in wässrigen Lösungen im Reaktionssystem die Mangelkomponente dar. Daher ist es notwendig, immer eine ausreichende Sauerstoffkonzentration im Reaktionssystem zur Verfügung zu stellen. Zunächst wurden Untersuchungen zur optimalen Katalysatorkonzentration vorgenommen, das heißt, es wurde untersucht, bei welcher Katalysatorkonzentration genügend Sauerstoff im Reaktionssystem zur Verfügung steht, damit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch den Stofftransport des Sauerstoffs beeinflusst wird. Dazu wurde die Glucoseoxidation mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen zwischen 50 und 1200 mg l^{-1} unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. In Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2 sind die Konzentrations-Zeit-Diagramme für die niedrigste und die höchste verwendete Katalysatorkonzentration zu sehen.

Für eine Katalysatorkonzentration von 50 mg l^{-1} ist die Sauerstoffkonzentration über den gesamten Reaktionsverlauf nahezu konstant und liegt an der Sättigungsgrenze. Das heißt, dass in diesem Fall über den gesamten Reaktionsverlauf die Geschwindigkeit des Stoffübergangs von Sauerstoff in die flüssige Phase höher ist als die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucoseoxidation.

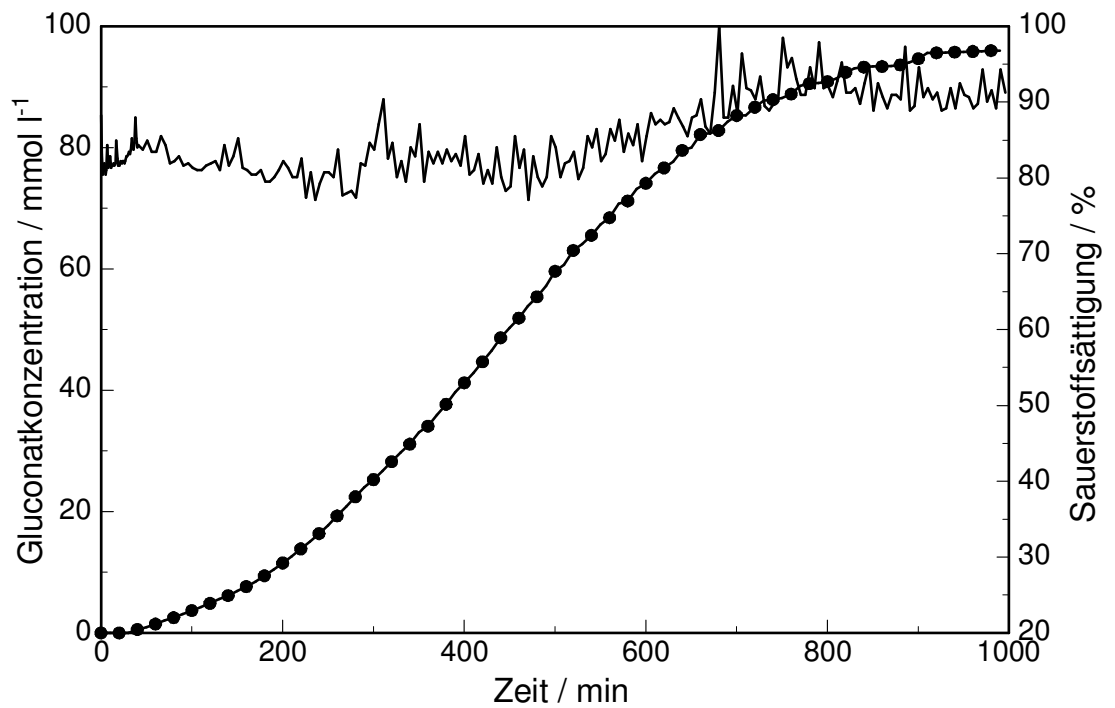


Abbildung 7-1: Konzentrations-Zeit-Diagramm für Gelöstsauerstoff und Gluconat bei einer Katalysatorkonzentration von 50 mg l^{-1} (– Sauerstoff; • Gluconat)

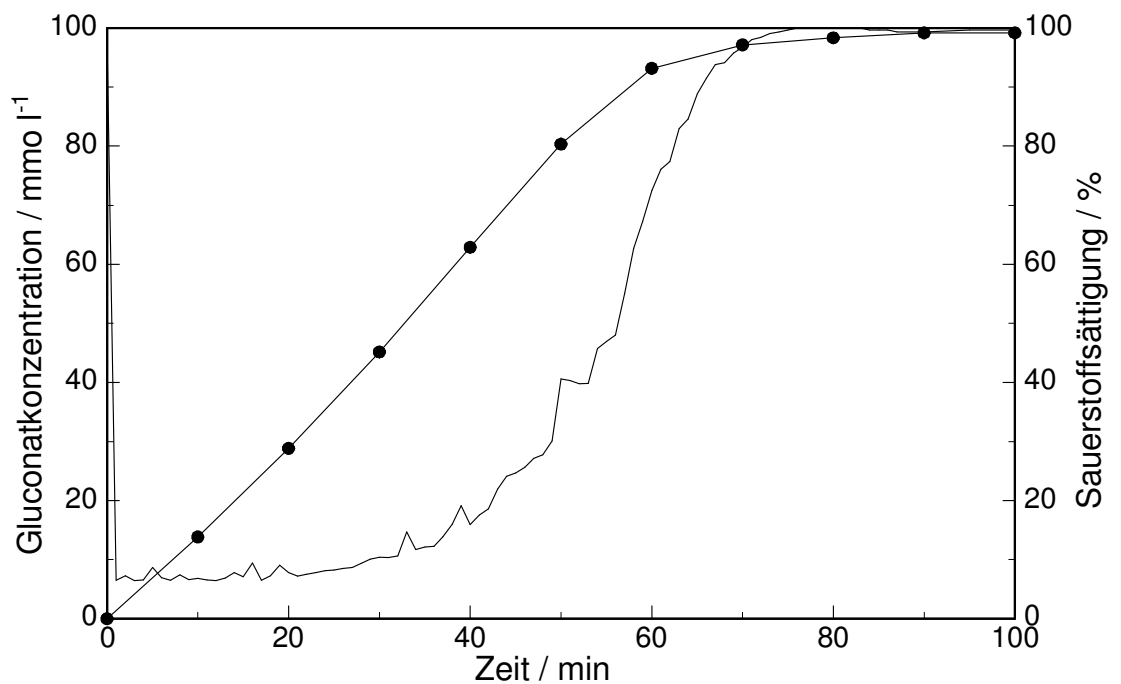


Abbildung 7-2: Konzentrations-Zeit-Diagramm für Gelöstsauerstoff und Gluconat bei einer Katalysatorkonzentration von 1200 mg l^{-1} (– Sauerstoff; • Gluconat)

Bei einer Katalysatorkonzentration von 1200 mg l^{-1} ist deutlich zu erkennen, dass es zu einem dramatischen Abfall der Sauerstoffkonzentration sofort nach Reaktionsbeginn auf etwa unter 10 % der Sättigungskonzentration kommt. Erst wenn gegen Ende der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucosekonzentration aufgrund der abnehmenden Glucosekonzentration stark abnimmt, wird der Sättigungslevel wieder erreicht. In diesem Fall wird die Aktivität und damit die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Abfall der Sauerstoffkonzentration stark beeinflusst.

In Abbildung 7-3 ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration dargestellt.

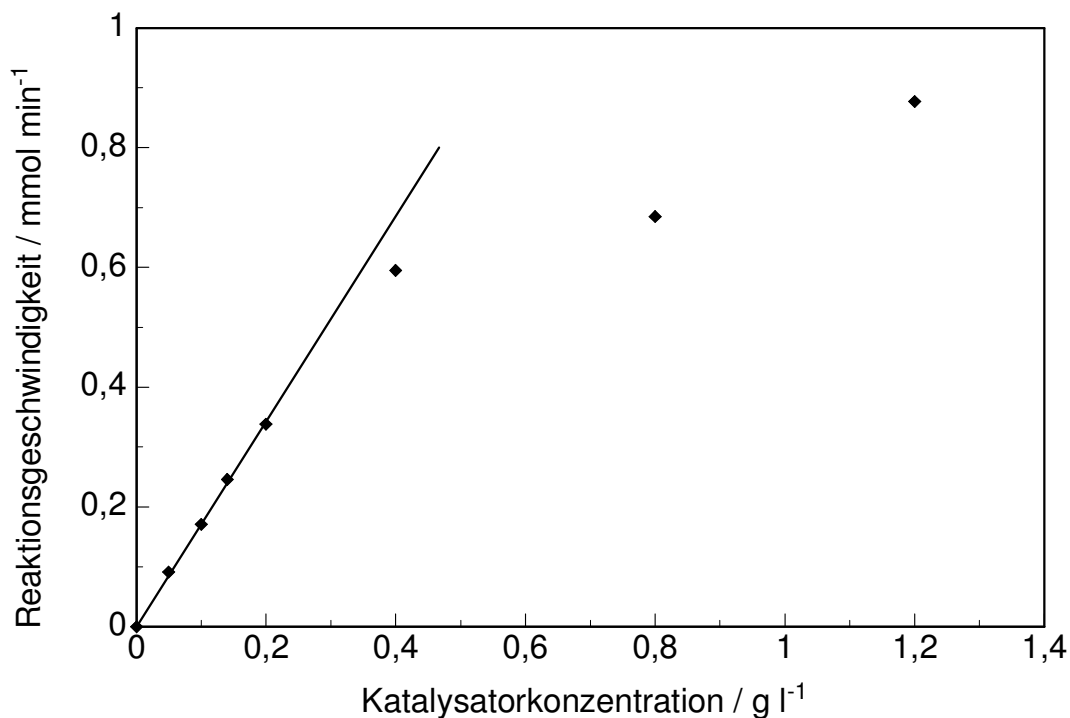


Abbildung 7-3: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Glucoseoxidation von der Katalysatorkonzentration. Die Fitgerade stellt den theoretischen linearen Verlauf dar.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zunächst linear mit der Katalysatorkonzentration an, bei hohen Katalysatorkonzentration ($> 0,4 \text{ g l}^{-1}$) nähert sie sich nahezu asymptotisch einem Grenzwert. Daraus folgt, dass bei Katalysatorkonzentrationen oberhalb von $0,4 \text{ g l}^{-1}$ Stofftransportlimitierung auftritt, während unterhalb dieser Konzentration keine externen Stofftransportlimitierungen

auftreten. In Abbildung 7-4 ist für einige ausgewählte Katalysatormengen die Sauerstoffsättigung während der Glucoseoxidation gegen den Umsatz aufgetragen.

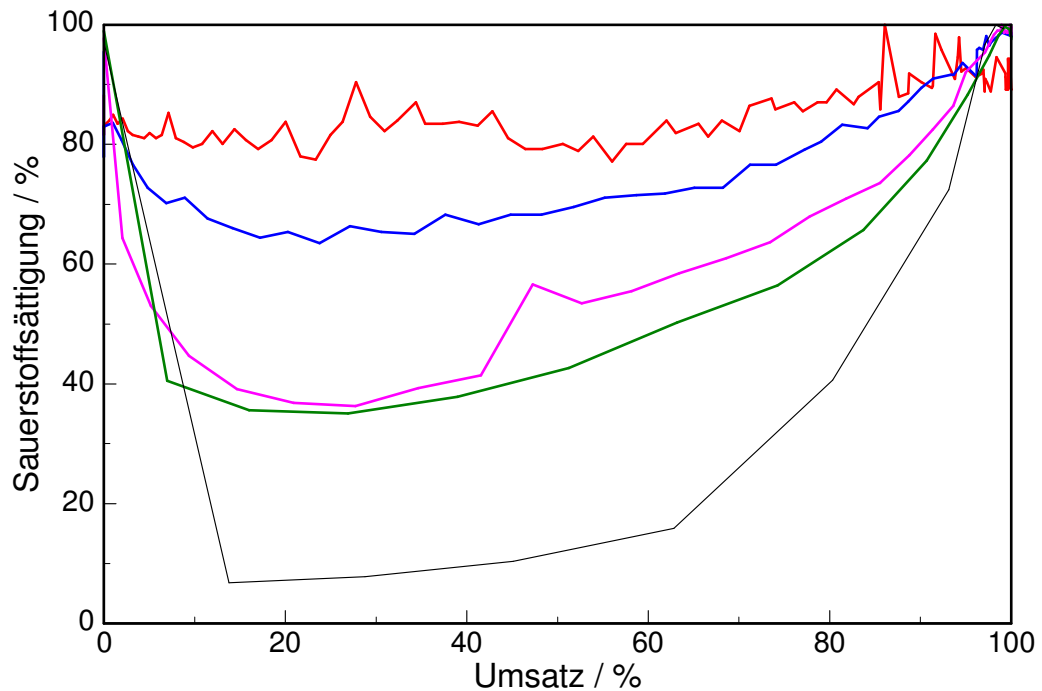


Abbildung 7-4: Normalisierte Sauerstoffsättigung gegen Umsatz in der Glucoseoxidation für unterschiedliche Katalysatormengen (— 50 mg l⁻¹; — 100 mg l⁻¹; — 140 mg l⁻¹; — 400 mg l⁻¹; — 1200 mg l⁻¹)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Sauerstoffsättigung während der Reaktion mit steigender Katalysatormenge drastisch absinkt. Die geringsten Sauerstoffkonzentrationen sind in allen Fällen bei Umsätzen zwischen 10 und 50 % zu finden. Zu diesem Zeitpunkt ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucoseoxidation am höchsten. Für die Katalysatorkonzentration von 140 mg l⁻¹ sinkt die Sauerstoffsättigung während der gesamten Reaktion nicht unter 60 %. Aufgrund der Ergebnisse aus Abbildung 7-3 wird davon ausgegangen, dass bei dieser Katalysatorkonzentration keine Sauerstofflimitierung auftritt. Bei einer Katalysatorkonzentration von 400 mg l⁻¹ sinkt die Sauerstoffsättigung bei Umsätzen zwischen 10 und 50 % bis auf etwa 40 %, so dass es bei dieser Katalysatorkonzentration zu einer deutlichen Stofftransportlimitierung kommt. Mit dem verwendeten Reaktionsaufbau war es nicht möglich unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke zu untersuchen. Insbesondere der technisch relevante

Bereich von Sauerstoffpartialdrücken von mehr als 1 bar war aufgrund des verwendeten Glasreaktors nicht einstellbar. Eine genauere Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken in Druckreaktoren wird in [176] untersucht.

Anhand von Abbildung 7-4 kann man davon ausgehen, dass die Sauerstoffsättigung während der Glucoseoxidation nicht unter 50 % der Sättigungsgrenze fallen sollte, damit keine Sauerstofflimitierung vorliegt. Aufgrund der hier gewonnen Erkenntnisse wurde die übrigen Experimente mit einer Katalysatorkonzentration von 140 mg l^{-1} und wenn möglich unter Kontrolle der Sauerstoffkonzentration durchgeführt.

7.2 Einfluss des pH-Wertes

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucoseoxidation wurde im Bereich zwischen pH 7 und pH 11 untersucht. Aus früheren Experimenten war zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 7 und pH 8 deutlich niedriger ausfällt als bei pH 9. Daher wurde in diesen Fällen die Katalysatorkonzentration auf 280 mg l^{-1} (pH 8) beziehungsweise 420 mg l^{-1} (pH 7) erhöht. Da bei pH 11 eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erwartet wurde, wurde bei diesem Experiment eine verringerte Katalysatorkonzentration von 100 mg l^{-1} verwendet. Die übrigen Parameter entsprachen den üblichen Standardreaktionsbedingungen.

In Abbildung 7-5 ist die Abhängigkeit der Aktivität vom Reaktions-pH-Wert dargestellt. Es zeigt sich der erwartete Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigendem pH-Wert. Die Ergebnisse stimmen gut mit ähnlichen Experimenten aus der Literatur überein [57, 61, 135, 136]. Die Selektivität der Katalysatoren lag zwischen pH 7 und pH 10 in allen Fällen über 99,5 %. Bei pH 11 nahm die Selektivität deutlich ab.

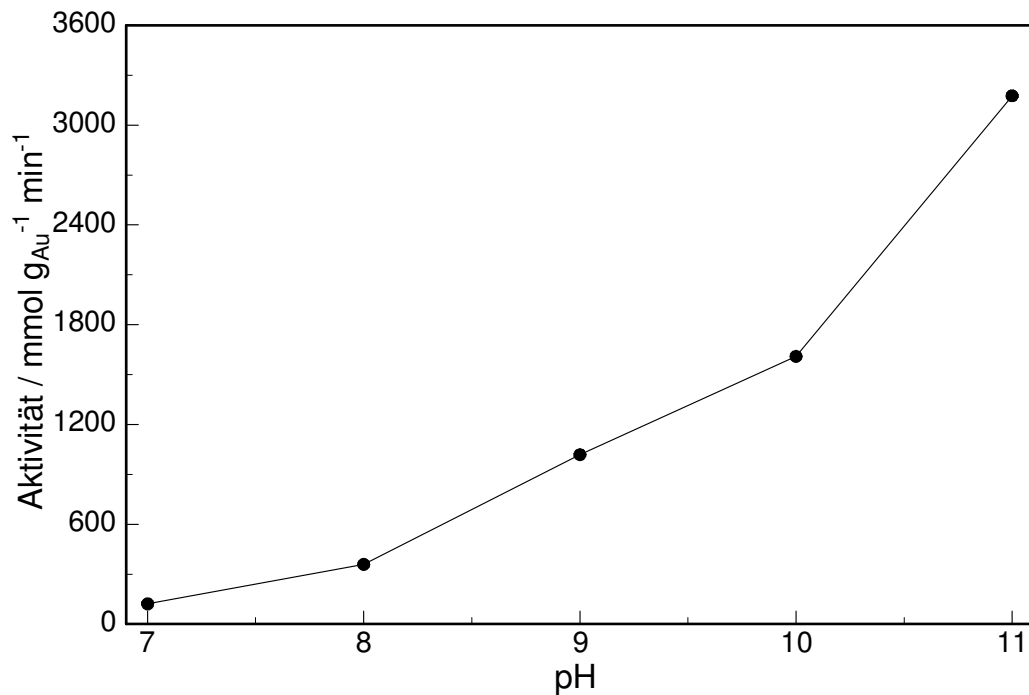


Abbildung 7-5: pH-Abhängigkeit der Aktivität vom pH-Wert während der Glucoseoxidation. (Katalysatorkonzentration: pH 7/420 mg l⁻¹; pH 8/280 mg l⁻¹; pH 9 und pH 10/140 mg l⁻¹, pH 11/ 00 mg l⁻¹; c_{0, Glucose}= 100 mM, 40 °C).

Die Ursache der mit steigendem pH-Wert abnehmenden Selektivität liegt in Nebenreaktionen, die nicht durch Gold sondern Basen katalysiert sind. Mit steigendem pH-Wert kommt es vermehrt zur Bildung des Glucoseanions, welchem durch Endiolbildung vielfältige Reaktionswege zur Verfügung stehen [96] (vgl. Kapitel 2.2.1). Durch intramolekulare Umwandlung über den Lobry-de-Bruyn/Alberda-van-Ekenstein Mechanismus kann es zur Bildung von *D*-Mannose und *D*-Fructose kommen. Durch eine Verschiebung der Doppelbindung in dem 1,2-Enolat können vielen verschiedene andere Aldosen, Hexosen ebenso wie Ketosen gebildet werden. Darüber hinaus können durch Spaltung in der β -Position zu der Doppelbindung eine Reihe kurzkettiger Säuren und Aldehyde gebildet werden. Eine wiederholte Aldolkondensation führt zur Bildung von konjugierten Polymerketten, die für die gelblich bis bräunliche Färbung verantwortlich gemacht werden [97].

Zusätzlich kommt es bei pH-Werten oberhalb von pH 10 zu einem Aluminium-leaching, da Aluminiumoxid ein amphoteres Oxid ist, welches bei hohen pH-

Werten löslich ist. Daher wird die Verwendung von pH-Werten oberhalb von pH 10 als wenig sinnvoll angesehen. Unterhalb von pH 7 wurden keine Reaktionen durchgeführt, da die zu erwartende Aktivität noch deutlich unterhalb der bei pH 7 liegt. Die äußerst niedrige Aktivität bei neutralen oder leicht sauren pH-Werten wurde bei der Glucoseoxidation nicht nur im Zusammenhang mit der Verwendung von Goldkatalysatoren sondern allgemein bei Verwendung von Edelmetallkatalysatoren wie Platin- oder Palladiumkatalysatoren beschrieben [110, 177]. Die schlechte Aktivität bei niedrigen pH-Werten wird im Allgemeinen einer Katalysatorvergiftung infolge starker Adsorption freier Gluconsäure oder einer Überoxidation des Katalysators zugeschrieben. Darüber hinaus könnte aber die Anwesenheit von OH^- -Ionen einen positiven Einfluss haben. Štrbac et al. beschreiben einen stark positiven Einfluss von Hydroxidionen auf die dissoziative Adsorption von Sauerstoff an Goldkatalysatoren [178]. Außerdem kann bei hohen pH-Werten das deprotonierte geminale Diol, dass vermutlich am Katalysator adsorbiert wird (vgl. Kapitel 2.2.2) schneller gebildet werden, was sich ebenfalls in einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit niederschlägt.

7.3 Einfluss der Temperatur

Der Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucoseoxidation wurde im Bereich zwischen 20 und 60 °C untersucht. Bis zu einer Temperatur von 40 °C wurde bei jeder Reaktion die Sauerstoffkonzentration kontrolliert. Oberhalb dieser Temperatur war dies nicht mehr möglich, da handelsübliche Sauerstoffelektroden eine obere Temperaturgrenze von 40 – 45 °C besitzen. Bei den Reaktionen, die unterhalb von 45 °C durchgeführt wurden, ergab die Messung der Sauerstoffkonzentration eine Sauerstoffsättigung, die in allen Fällen konstant oberhalb von 60 % lag, so dass hier eine Sauerstofflimitierung ausgeschlossen werden konnte. Die Löslichkeit von Sauerstoff nimmt mit steigender Temperatur stark ab. Bei 20 °C lösen sich in einer Glucoselösung mit einer Konzentration von 100 mM 1,35 mM Sauerstoff. Wird die Temperatur auf 60 °C erhöht, lösen sich nur noch 0,73 mM [179, 180]. Daher kann bei den Reaktionen, die bei 50 bzw. 60 °C durchgeführt wurden, eine geringe Sauer-

stoffstofftransportlimitierung nicht ausgeschlossen werden. In Tabelle 4-2 ist die Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur angegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt stark mit zunehmender Temperatur an. HPLC-Analysen ergaben, dass die Selektivität im hier untersuchten Temperaturbereich nicht beeinflusst wurde und in allen Fällen über 99 % für Gluconsäure betrug.

Tabelle 7-1: Temperaturabhängigkeit der Katalysatoraktivität in der Glucoseoxidation. (Reaktionsbedingungen: pH 9, $c_{0, \text{Glucose}} = 100 \text{ mM}$, $c_{\text{Katalysator}} = 140 \text{ mg l}^{-1}$)

Reaktionstemperatur / °C	Aktivität / $\text{mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$
20	194
30	285
40	1173
50	1517
60	2165

Wird die Glucoseoxidation bei Temperaturen oberhalb von 60 °C durchgeführt, nimmt die Aktivität des Katalysators wieder ab und die flüssige Phase der Reaktionssuspension verfärbt sich gelblich. Die Selektivität sinkt ebenfalls. Außerdem nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab einem Umsatz von etwa 60 % ab. Ursache hierfür sind nicht Gold katalysierte Nebenreaktionen wie Isomerisierung der Glucose und Braunproduktbildung ähnlich den Nebenreaktionen wie sie bei hohen pH-Werten auftreten. Nebenreaktionen oberhalb von 60 °C sind ein generelles Phänomen bei der Oxidation von Kohlenhydraten [59, 60], da es insbesondere bei längerer Reaktionsdauer und höheren Temperaturen auch zu einer nicht katalytischen Oxidation der Glucose kommen kann [96, 97].

Ausgehend von den Daten aus Tabelle 7-1 wurde die Aktivierungsenergie für Glucoseoxidation im Temperaturbereich zwischen 20 und 60 °C bestimmt (Abbildung 7-6). Daraus ergab sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 53 kJ mol^{-1} für den hier verwendeten 0,3 % Goldkatalysator. Beltrame et al. [131] fanden im Temperaturbereich zwischen 30 und 60 °C für glucosestabil-

sierte Goldkolloide eine scheinbare Aktivierungsenergie von 47 kJ mol^{-1} . Beide Untersuchungen fanden unter sehr ähnlichen Bedingungen statt. In beiden Fällen wurden aufgrund der abnehmenden Sauerstofflöslichkeit mit steigender Temperatur bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt. Da der in dieser Arbeit bestimmte und der von Beltrame et al. [131] gefundene Wert sehr gut übereinstimmen, kann davon ausgegangen werden, dass die Aktivierungsenergie für die Glucoseoxidation mit Goldnanopartikeln und 1 bar Sauerstoffdruck bei etwa 50 kJ mol^{-1} liegt.

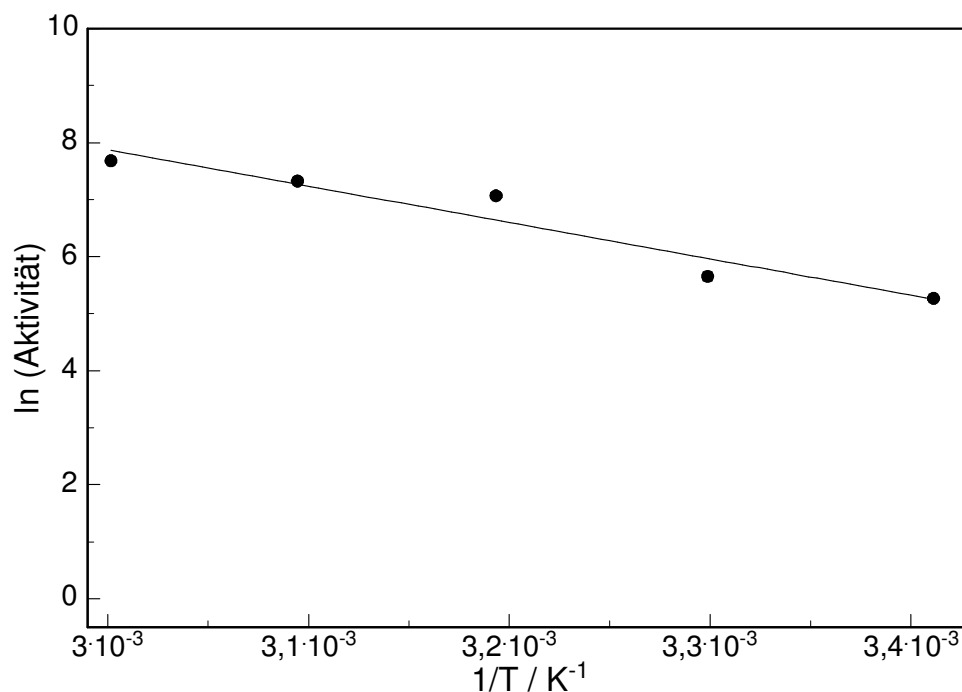


Abbildung 7-6: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Glucoseoxidation.

7.4 Einfluss der Glucoseanfangskonzentration

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Glucoseanfangskonzentration in einem Bereich zwischen 10 und 1000 mM untersucht. Die übrigen Reaktionsparameter wurden konstant gehalten. Lediglich die Konzentration der zur Titration verwendeten Lauge wurde so gewählt, dass der Verdünnungseffekt so gering wie möglich gehalten wurde. Es muss allerdings berücksichtigt werden,

dass die Sauerstofflöslichkeit bei einer gegebenen Temperatur nicht unabhängig von der Glucosekonzentration der Lösung ist (Tabelle 7-2) [179, 180].

Tabelle 7-2: Abgeschätzte Gelöstsauerstoffkonzentration [179, 180] bei 1 bar Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Glucoseanfangskonzentration bei 40 °C.

Glucoseanfangskonzentration / $\text{mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Sauerstoffkonzentration / mM
10	0,972
50	0,966
100	0,956
250	0,925
500	0,872
1000	0,766

Die Sauerstofflöslichkeit sinkt mit steigender Glucosekonzentration, daher sind die Aktivitäten (und damit die Reaktionsgeschwindigkeit) aufgrund der Durchführung der Experimente fehlerbehaftet. Der Fehler steigt mit steigender Glucosekonzentration. Zur Überprüfung des Einflusses der unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen wurde die Sauerstoffkonzentration während der Experimente kontrolliert. In Abbildung 7-7 und Abbildung 7-8 sind die Konzentrations-Zeit-Diagramme für die beiden höchsten eingesetzten Glucosekonzentrationen dargestellt.

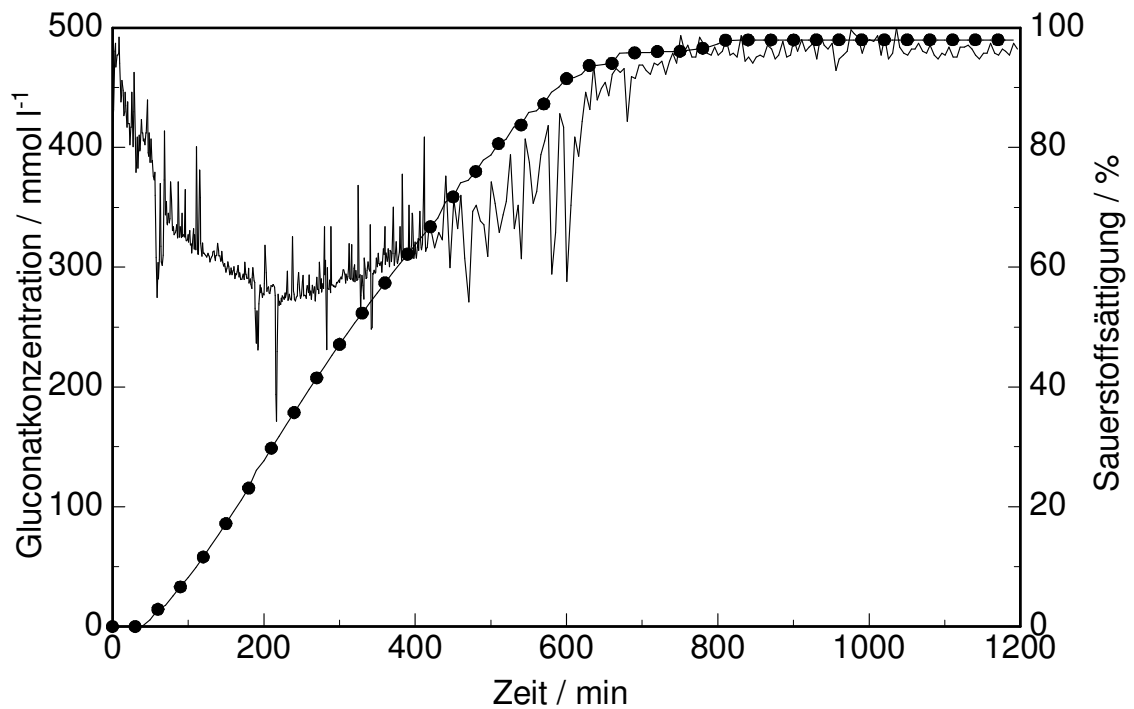


Abbildung 7-7: Konzentrations-Zeit-Diagramm für Gluconat und Sauerstoff bei $c_{0,\text{Glucose}} = 500 \text{ mM}$, pH 9, $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{Katalysator}} = 140 \text{ mg l}^{-1}$ (• Gluconat, – Sauerstoff)

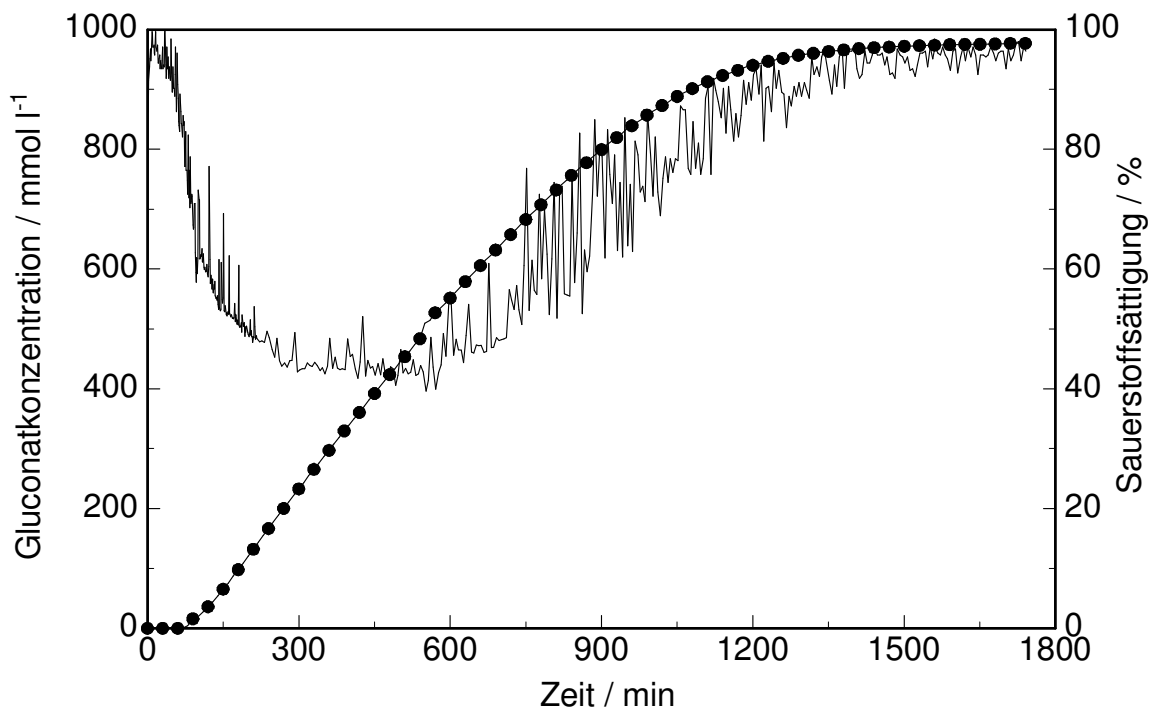


Abbildung 7-8: Konzentrations-Zeit-Diagramm für Gluconat und Sauerstoff bei $c_{0,\text{Glucose}} = 1000 \text{ mM}$, pH 9, $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{Katalysator}} = 140 \text{ mg l}^{-1}$ (• Gluconat, – Sauerstoff)

Bei einer Glucosekonzentration von 500 mM sinkt die Sauerstoffsättigung nicht unter 50 %. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei allen Versuchen mit einer Glucoseanfangskonzentration von bis zu 500 mM, keine Sauerstofflimitierung vorlag. Bei einer Glucoseanfangskonzentration von 1000 mM sinkt die Sauerstoffsättigung jedoch kurzzeitig auf 40 %, so dass hier von einer leichten Sauerstofflimitierung ausgegangen werden muss.

Abbildung 7-9 zeigt die Aktivität in Abhängigkeit von der Glucosekonzentration. Bis zu einer Glucoseanfangskonzentration von 500 mM steigt die Katalysatoraktivität mit steigender Glucosekonzentration an. Bei einer Glucosekonzentration von 1000 mM ist Aktivität nahezu genauso hoch wie bei 500 mM. Höhere Glucosekonzentration konnten mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau nicht durchgeführt werden. Dieses Ergebnis steht in starkem Gegensatz zu den Ergebnissen von Önal et al. [61], die über eine Unabhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Glucosekonzentration im Konzentrationsbereich von 100 bis 450 mM berichten. Beltrame et al. [131] untersuchten den Einfluss der Glucosekonzentration im Bereich zwischen 50 und 500 mmol l⁻¹ und fanden eine Kurve, die sich asymptotisch einer Grenzaktivität nähert. Der Bereich der konstanten Aktivität setzt in diesem Fall allerdings schon bei etwa 100 mM ein. Diese Untersuchung wurde allerdings bei konstanter Sauerstoffkonzentration durchgeführt.

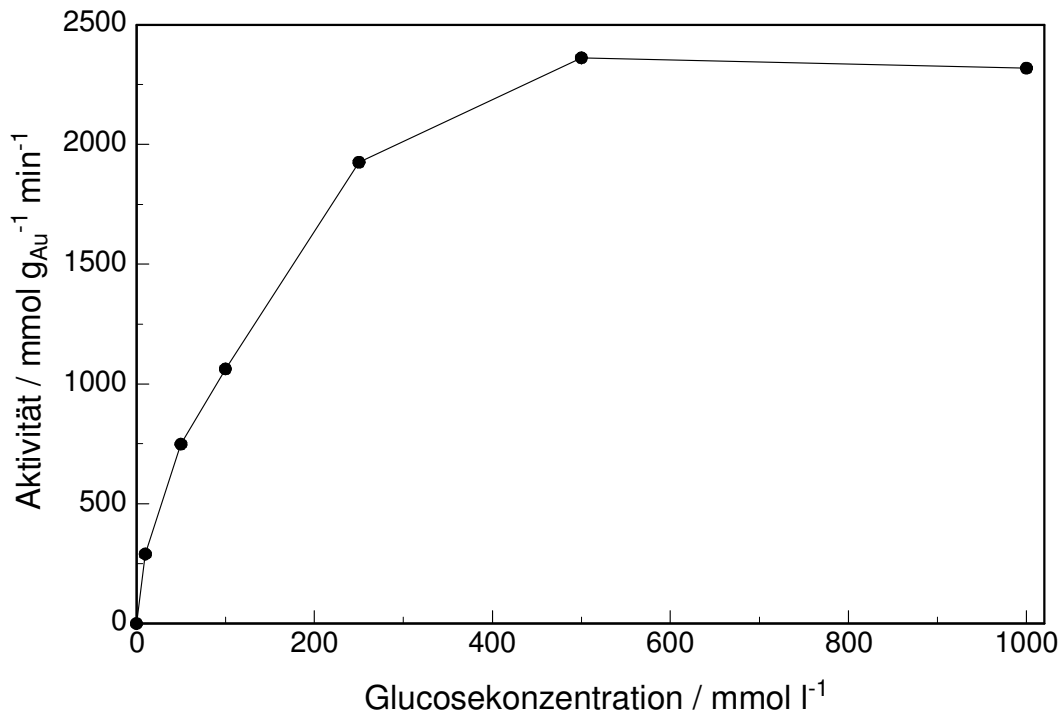


Abbildung 7-9: Einfluss der Glucoseanfangskonzentration auf die Katalysatoraktivität (pH 9, 40 °C, $c_{\text{Katalysator}} = 140 \text{ mg l}^{-1}$)

Anhand der gewonnenen Daten wurde die Reaktionsordnung für Glucose bestimmt. Dazu wurde sowohl die Integral- als auch die Differentialmethode angewendet. Bei der Integralmethode wurde die in einigen Fällen auftretende Formierungsphase des Katalysators nicht berücksichtigt. Es wurden die Messwerte bis zu einem Glucoseumsatz von 90 % berücksichtigt. Es ergab sich mit steigender Glucosekonzentration eine sinkende Reaktionsordnung. Für sehr kleine Glucosekonzentrationen von 10 mM ergab sich eine Reaktionsordnung von 1. Für hohe Glucosekonzentration von 1000 mM ergab sich eine Reaktionsordnung bezüglich Glucose von 0,3. Eine Mittelwertbildung aus den für die einzelnen Glucosekonzentrationen bestimmten Reaktionsordnungen ergab eine mittlere Reaktionsordnung von 0,5 für Glucose über den gesamten Konzentrationsbereich. Bei der Differentialmethode ergab sich eine Reaktionsordnung von 0,58 für den Konzentrationsbereich von 10 - 250 mM und für 500 und 1000 mM sank die Reaktionsordnung auf 0. Über den gesamten Konzentrationsbereich ergab sich somit eine Reaktionsordnung von 0,5.

Beide Methoden ergaben über den gesamten Konzentrationsbereich von 10 – 1000 mM eine Reaktionsordnung von 0,5 für Glucose, wobei in beiden Fällen die Reaktionsordnung mit steigender Glucosekonzentration abnahm und sich einer Reaktionsordnung von 0 näherte. Die abnehmende Reaktionsordnung mit steigender Glucosekonzentration spricht für eine Adsorption der Glucose an der Katalysatoroberfläche.

7.5 Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Glucoseoxidation an Platinmetallen wird sehr gut durch den Mechanismus einer oxidativen Dehydrogenierung beschrieben. Dieser Mechanismus wurde 1912 von Wieland [102] für die Oxidation von Alkoholen und Aldehyden vorgeschlagen und konnte durch weitere Experimente auch gut untermauert werden. 1913 konnte Wieland [103] zeigen, dass dieser Mechanismus auch für die Oxidation von Kohlenhydraten gültig ist. Wie schon in Kapitel 2.2.2 beschrieben, wird dabei der Aldehyd an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und reagiert dort mit der Katalysatoroberfläche unter Wasserstoffverlust. Es entsteht das Säureanion, welches dann von der Katalysatoroberfläche desorbiert. Der Wasserstoff verbleibt an der Katalysatoroberfläche und reagiert dort mit einem Wasserstoffakzeptor, im Falle der Glucoseoxidation mit Sauerstoff. Eine direkte Reaktion zwischen Sauerstoff und Glucose findet demnach nicht statt.

Für die Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren ist bislang kaum untersucht, ob die Reaktion ebenfalls nach diesem Mechanismus abläuft. Es gibt bislang drei Veröffentlichungen aus zwei Arbeitsgruppen, die sich mit der Frage des Mechanismus der Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren beschäftigen und auf Grund ihrer Ergebnisse zwei verschiedene kinetische Modelle vorgeschlagen haben. Önal et al. [61] (Arbeitsgruppe Claus) kommen zu dem Ergebnis, dass die Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren wahrscheinlich nach einem oxidativen Dehydrogenierungsmechanismus abläuft, da unter bestimmten Reaktionsbedingungen neben dem Oxidationsprodukt Gluconsäure auch hydrierte

Produkte wie Sorbit gefunden wurden. Diese hydrierten Produkte können nur auftreten, wenn intermediär Wasserstoff am Katalysator vorhanden ist. Im alkalischen Medium wurde die Oberflächenreaktion von Glucose zu Gluconsäure als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert, da die Reaktionsgeschwindigkeit als unabhängig von der Glucosekonzentration gefunden wurde. Als kinetisches Modell wurde ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für die Oberflächenreaktion vorgeschlagen.

Die Arbeitsgruppe Rossi [130, 131] widerspricht hingegen dem Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung und geht von Mechanismen aus, bei denen sowohl Glucose am Katalysator adsorbiert wird und mit dem Sauerstoff aus der Umgebung reagiert, analog dem Mechanismus nach Eley-Rideal. Als Basis des vorgeschlagenen Mechanismus diente sowohl die Beobachtung, dass in Abwesenheit von Sauerstoff kein Umsatz der Glucose erfolgte als auch die Reaktionsordnung für Sauerstoff von 1 sowie eine deutlich asymptotische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Glucosekonzentration. In den beiden Veröffentlichungen [130, 131] gibt es allerdings widersprüchliche Angaben darüber, wie der Sauerstoff an der Reaktion teilnimmt. Beltrame et al. [131] gehen davon aus, dass der Sauerstoff gemeinsam mit der Glucose am Katalysator adsorbiert wird, während Comotti et al. [130] über direkte Reaktion des Sauerstoffs aus der flüssigen Phase spekulieren (vgl. Kapitel 2.3.3.3). Als Produkte entstehen bei beiden dieser Mechanismen Gluconsäure bzw. Gluconat und Wasserstoffperoxid, welches dann nachfolgend zersetzt wurde. Eine Oxidation der Glucose durch Wasserstoffperoxid wurde ausgeschlossen.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten haben gezeigt, dass die Reaktionsordnung von Glucose über den untersuchten Konzentrationsbereich 0,5 beträgt. Bei sehr hohen Glucosekonzentrationen ging die Reaktionsordnung gegen null. Die Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoffs konnte aufgrund des verwendeten Reaktionsaufbaus nicht genau bestimmt werden. Allerdings ist auf Basis der Daten, die bei der Untersuchung des Einflusses der Katalysatorkonzentration (siehe Kapitel 7.1) gewonnen wurden, nur eine grobe Abschätzung möglich. Dazu wurde die katalytische Aktivität in Abhängigkeit von der mittleren Sauerstoffkonzentration bei Umsätzen zwischen 10 und 50 % mit der

Differentialmethode analysiert. Daraus ergab sich eine Reaktionsordnung für Sauerstoff von etwa 0,4. Dies steht in starkem Gegensatz zu den Ergebnissen von Beltrame et al. [131], die eine Reaktionsordnung von 1 bezüglich Sauerstoff fanden und auf dieser Basis ihren Mechanismus postulierten. Die hier gefundenen Reaktionsordnungen für Sauerstoff und Glucose weisen darauf hin, dass beide aus einem adsorbierten Zustand heraus reagieren. Des Weiteren wurde untersucht, ob in Abwesenheit von Sauerstoff Glucose zu Gluconsäure umgesetzt werden kann. Dazu wurde Glucose in stark basischer Lösung mit einem Goldkatalysator bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt, in Abständen Proben genommen und mittels HPLC analysiert. In Abbildung 7-10 ist das erhaltene Konzentrations-Zeit-Diagramm gezeigt.

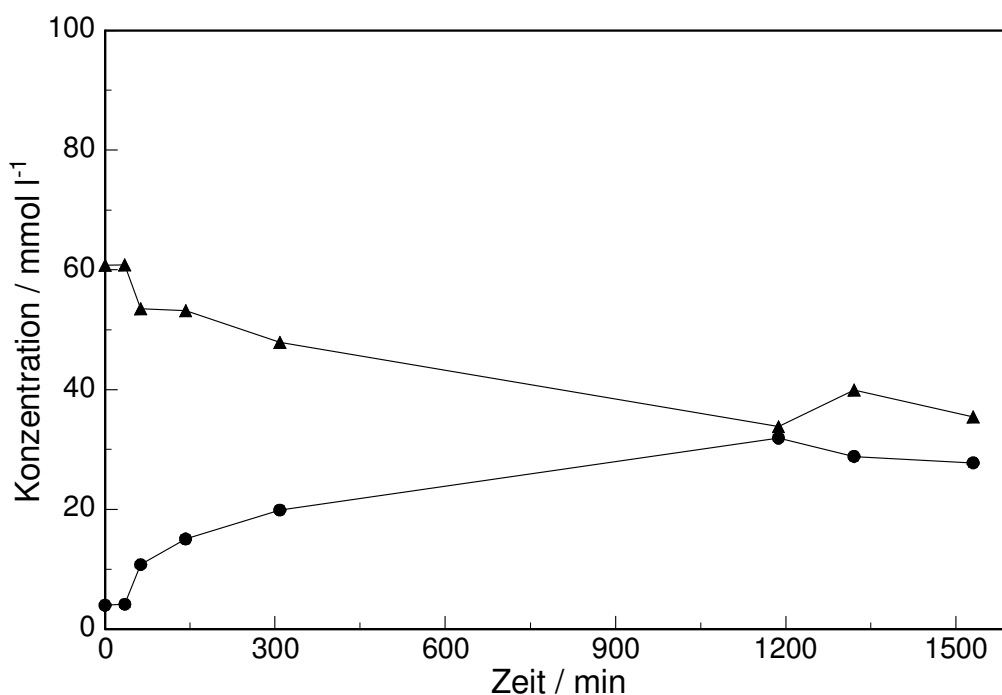


Abbildung 7-10: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Glucosedehydrogenierung (Reaktionsbedingungen: 70 mmol l Glucose, 10 g l⁻¹ 0,3 % Au/Al₂O₃, 0,33 M KOH als Lösungsmittel, N₂-Flussrate 500 ml min⁻¹) ▲ Glucose; ● Gluconsäure

Dabei zeigte sich ein deutlicher Umsatz von Glucose zu Gluconsäure. Als Nebenprodukte wurden Braunprodukte, Produkte aus der alkalischen Isomerisierungs- und Abbaureaktionen der Glucose sowie hydrierte Produkte gefunden. Dieses Ergebnis steht in guter Korrelation zu den Ergebnissen die für Platinkatalysatoren gefunden wurden [105]. Das Ergebnis ist ein sehr starker

Hinweis darauf, dass die Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren analog zu den Platinmetallkatalysatoren nach einem oxidativen Dehydrogenierungsmechanismus abläuft.

Zusätzlich wurde untersucht, ob während der Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren Wasserstoffperoxid gebildet wird. Dazu wurden während der Reaktion in regelmäßigen Abständen Proben gezogen und unter Anwesenheit von Mangansulfat im stark Sauren mit Kaliumpermanganat titriert [181] (Abbildung 7-11)

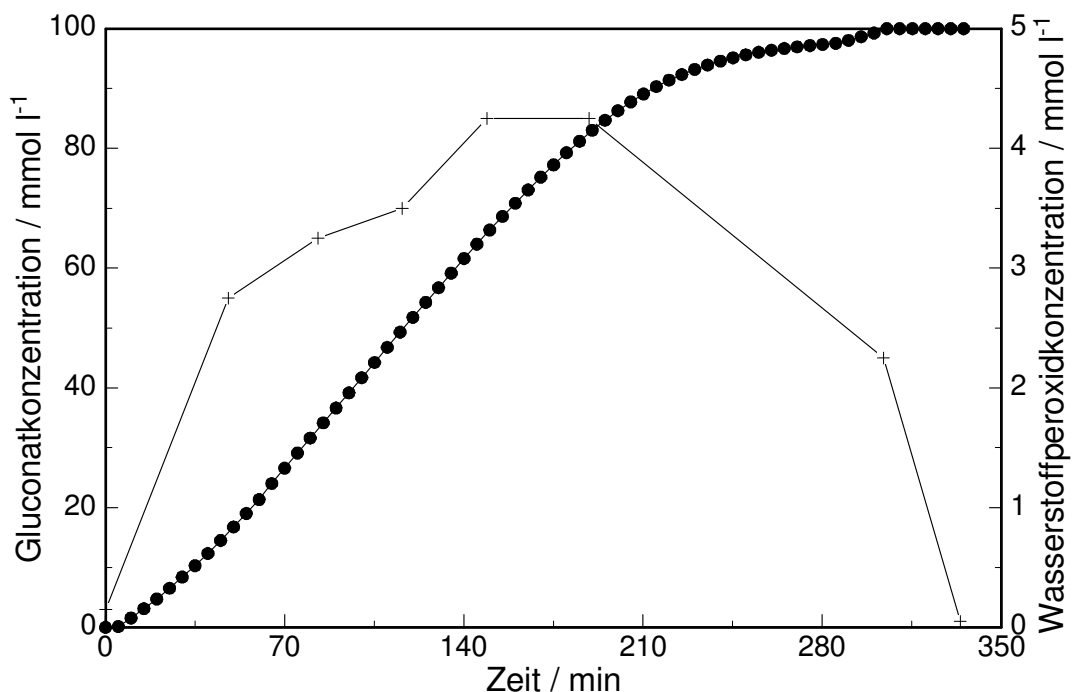


Abbildung 7-11: Konzentrations-Zeit-Diagramm des Katalysators 3 % Au/Al₂O₃ (Puralox SCFa-90) in der Glucoseoxidation (20 mg Katalysator, 100 mmol l⁻¹ Glucoseanfangskonzentration, pH 9) mit Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration (• Gluconat, + Wasserstoffperoxid)

Es wurden bis zu 5 mM Wasserstoffperoxid gefunden. Die Anwesenheit von Wasserstoffperoxid stellt jedoch kein Argument gegen einen Dehydrogenierungsmechanismus dar. 1939 konnte Macrae [109] zeigen, dass bei der Dehydrogenierung von Alkoholen an Platinmetallen ebenfalls intermediär Wasserstoffperoxid gebildet wird. Der Nachweis ist allerdings bei der Verwendung von Platinmetallen erschwert, weil das gebildete Wasserstoffperoxid sehr

schnell zersetzt wird. An Goldkatalysatoren scheint diese Zersetzung deutlich langsamer abzulaufen. Gold und Gold-/Palladiumkatalysatoren können sogar in der Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen eingesetzt werden [182]. Dabei zeigte sich, dass Palladiumkatalysatoren bei dieser Reaktion nur Wasser als Reaktionsprodukt liefern, während mit Aluminium geträgerten Goldkatalysatoren eine Selektivität zu Wasserstoffperoxid von bis zu 53 % erzielt werden kann. Die Autoren vermuten eine herabgesetzte Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion in Anwesenheit von Goldkatalysatoren. Daher spricht vieles dafür, dass auch an Goldkatalysatoren die Glucoseoxidation nach einem oxidativen Dehydrierungsmechanismus verläuft. Der stärkste Hinweis auf einen solchen Mechanismus stellt dabei die Tatsache dar, dass auch in Abwesenheit von Sauerstoff an Goldkatalysatoren aus Glucose Gluconsäure gebildet wird. Die beobachtete Bildung von Wasserstoffperoxid stellt wie schon erwähnt keinen Widerspruch zu einem solchen Dehydrogenierungsmechanismus dar.

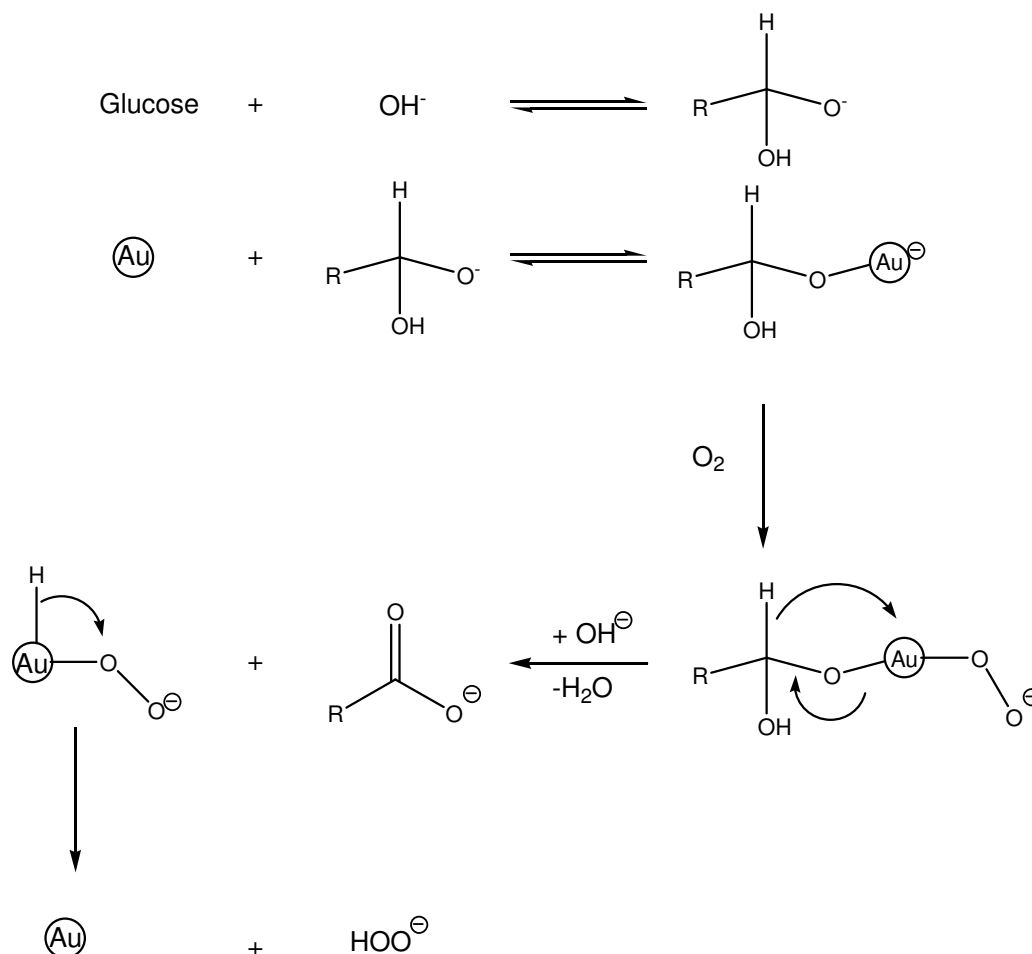


Abbildung 7-12: Schematische Darstellung des postulierten Mechanismus der goldkatalysierten Glucoseoxidation.

Ein möglicher Mechanismus, der auf einer oxidativen Dehydrogenierung beruht und die Bildung von Wasserstoffperoxid beinhaltet, ist in Abbildung 7-12 schematisch dargestellt. Zunächst wird aus der Glucose ein dehydrogeniertes, geminales Diol gebildet, welches am Katalysator adsorbiert wird. Zusätzlich wird Sauerstoff am Katalysator adsorbiert. Dabei steht die Adsorption von Sauerstoff als O_2^- in guter Übereinstimmung mit der Literatur [16]. Die nicht dissoziative Adsorption von Sauerstoff steht hierbei im Gegensatz zum Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung, bei dem von einer dissoziativen Sauerstoffadsorption ausgegangen wird (vgl. Kapitel 2.2.2, Abbildung 2-5). Der Wasserstoff wird von der Glucose auf den Katalysator übertragen (analog einer 1,3 sigmatropen Umlagerung). Nachfolgend werden Gluconat und eine Peroxospezies freigesetzt. Die Peroxospezies wird im Folgenden zu Wasser und Sauerstoff ($1/2 O_2$) zersetzt. Ist kein Sauerstoff am Katalysator adsorbiert, kann trotzdem Wasserstoff auf den Katalysator übertragen werden. Von dort kann er entweder als elementarer Wasserstoff freigesetzt werden (analog zu den Beobachtungen von de Wit et al. [105]) oder auf ein neues adsorbiertes Glucosemolekül übertragen werden. Damit wird auch das auftreten von hydrierten Produkten, wie sie sowohl in dieser Arbeit als auch von Önal et al. [61] beschrieben wurden, erklärt. Der hier vorgeschlagene Mechanismus kann alle bislang beobachteten Phänomene (Bildung hydrierter Produkte und Wasserstoffperoxid, Bildung von Gluconat in Abwesenheit von Sauerstoff) gut erklären. Für eine genaue Aufklärung des Mechanismus sowie für ein genaues kinetisches Modell sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig,

7.6 Formierungsphase des Katalysators

Bei der Untersuchung des Einflusses der Katalysatormenge und der Glucosekonzentration fiel auf, dass bei einigen Experimenten der Katalysator zunächst nahezu inaktiv war, bevor die Reaktion einsetzte. Diese Phase wird im Folgenden als Formierungsphase des Katalysators bezeichnet. Zur Bestimmung der Aktivität der Katalysatoren wurde in allen Fällen die maximale Aktivität herangezogen, die der Katalysator etwa nach 10 % Glucoseumsatz erreicht. Die

Formierungsphase wird bei der Bestimmung der maximalen Aktivität nicht berücksichtigt. Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchung der Einflüsse der einzelnen Parameter, dass nur das Substrat-/Goldverhältnis einen Einfluss auf die Länge dieser Formierungsphase hat. Temperatur und pH hatten keinen Einfluss. Je größer das Substrat-/Goldverhältnis wird, umso länger dauert die Formierungsphase. Bei der Untersuchung der Katalysatorkonzentration wurde bei einer konstanten Glucosekonzentration von 100 mM die Katalysatorkonzentration zwischen 50 und 1200 mg l⁻¹ variiert. Hierbei wurde Substrat-/Goldverhältnisse zwischen 5.000 und 131.000 erreicht. Bei der Untersuchung der Glucosekonzentration wurde bei einer konstanten Katalysatorkonzentration von 140 mg l⁻¹ die Glucosekonzentration zwischen 10 und 1000 mM variiert. Dabei wurden Substrat-/Goldverhältnisse zwischen 5.000 und 470.000 erreicht. Eine Erklärung für dieses Phänomen könnten kleine Verunreinigungen in der Glucose sein. Hierfür würden beispielsweise Protein-Verunreinigungen aus der enzymatischen Stärkehydrolyse oder SO₂-Verunreinigungen aus einem Bleichvorgang in Frage kommen. Comotti et al. [135] berichten über eine starke Vergiftung von Gold durch SO₂-Rückstände in der Glucose. Allerdings muss es sich im Falle der Formierungsphase um eine reversible Blockierung von aktiven Zentren handeln, da nachfolgend die Reaktion startet. Bei einem höheren Substrat-/Goldverhältnis kommt es infolge einer höheren Konzentration der vergiftenden Substanz zu einer längeren Formierungsphase, da mehr aktive Zentren blockiert werden. Es ist vorstellbar, dass die störenden Substanzen oxidativ abgebaut werden und dadurch die aktiven Zentren wieder frei sind. Eine andere Möglichkeit ist, dass zunächst die Verunreinigungen adsorbiert werden, die dann nachfolgend von Sauerstoff und/oder Glucose verdrängt werden. Andererseits ist es auch denkbar, dass Verunreinigungen auf dem Katalysator eine Rolle spielen, die ebenfalls erst abgebaut oder verdrängt werden müssen.

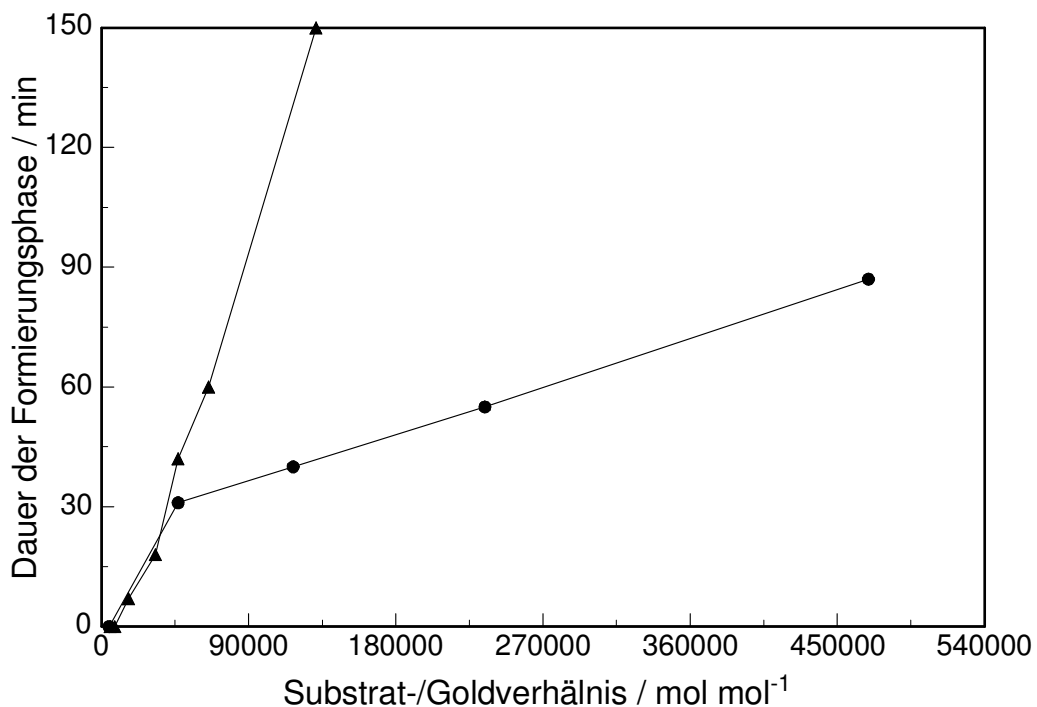


Abbildung 7-13: Abhängigkeit der Dauer der Formierungsphase vom Substrat-/Goldverhältnis (● Änderung der Glucosekonzentration; ▲ Änderung der Katalysatorkonzentration)

Allerdings ist die Dauer der Formierungsphase nicht unabhängig davon, wie das Substrat-/Goldverhältnis erreicht wurde. Trägt man die Dauer der Formierungsphasen, die in den Experimenten zur Katalysator- und Glucosekonzentration erhalten wurden, gegen das jeweilige Substrat-/Goldverhältnis auf, so erhält man unterschiedliche Kurven (Abbildung 7-13).

Durch die Erhöhung der Katalysatorkonzentration bei konstanter Glucosekonzentration steigt die Dauer der Formierungsphase mit steigendem Substrat-/Goldverhältnis stark an. Bei Erhöhung der Glucosekonzentration unter Beibehaltung der Katalysatorkonzentration erfolgt auch ein Anstieg der Dauer der Formierungsphase, aber deutlich schwächer ausgeprägt. Bei den beiden Kurven in Abbildung 7-13 ist zwar jeweils das Glucose/Goldverhältnis dasselbe, jedoch ist das Glucose/Sauerstoff bzw. das Sauerstoff-/Goldverhältnis unterschiedlich. So liegt bei einem Substrat-/Goldverhältnis von ~ 120.000 bei der Erhöhung der Katalysatorkonzentration ein Sauerstoff-/Goldverhältnis von 125 vor, während bei der Erhöhung der Glucosekonzentration bei demselben Glucose-

/Goldverhältnis ein Sauerstoff-/Goldverhältnis von 430 vorliegt. Die Dauer der Formierungsphase wird demnach nicht allein durch das Substrat-/Goldverhältnis beeinflusst, sondern auch durch das Sauerstoff-/Goldverhältnis scheint eine Rolle zu spielen. Bei höheren Sauerstoff-/Goldverhältnissen liegt bei gleichem Substrat-/Goldverhältnis eine deutlich kürzere Formierungsphase vor. Dies würde für eine Blockierung des Katalysators mit Substanzen sprechen, die oxidativ entfernt werden können. Es existiert offensichtlich ein Grenzwertverhältnis von Glucose zu Gold von ca. 10.000 unterhalb dessen keinerlei Formierungsphase auftritt.

7.7 Zusammenfassung

Es wurden die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucoseoxidation untersucht. Dabei stellte sich die Sauerstoffsättigung der Reaktionssuspension als ein sehr kritischer Faktor heraus. Nur oberhalb einer Sauerstoffkonzentration, die mindestens 50 % der Sättigungskonzentration entspricht, findet die Glucoseoxidation ohne Limitierung durch den Sauerstoffstofftransport statt. Innerhalb eines pH-Bereiches von pH 7 bis pH 10 steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur stetig an, ohne dass die Selektivität bezüglich Gluconsäure sinkt. Oberhalb von pH 10 sinkt die Selektivität aufgrund von Basen katalysierten Isomerisierungsreaktionen der Glucose deutlich unter 99 %. Im Temperaturbereich zwischen 20 und 60 °C steigt die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls stark an, ohne dass die Selektivität verändert wird. Allerdings sinkt mit steigender Temperatur die Sauerstofflöslichkeit sehr stark. Oberhalb von 60 °C sinkt auch hier die Selektivität bezüglich Gluconsäure deutlich unter die sonst vorhandenen 99 %. Grund ist die Zunahme der thermisch induzierten Braunproduktbildung aus Glucose. Der Einfluss der Glucosekonzentration wurde über einen sehr weiten Konzentrationsbereich von 10-1000 mM untersucht. Die Bestimmung der Reaktionsordnung sowohl für Sauerstoff (0,4) als auch für Glucose (0,5) sprechen dafür, dass beide aus einem adsorbierten Zustand heraus reagieren. Aufgrund der erhaltenen Daten konnte ein Mechanismus für die goldkatalysierte Glucoseoxidation vorgeschlagen werden, der alle Phänomene, die in der Literatur bislang

als widersprüchlich galten, erklären kann.

Bei einigen Reaktionen wurde eine Formierungsphase des Katalysators beobachtet. Die Dauer dieser Formierungsphase steigt mit steigendem Glucose-/Goldverhältnis an. Jedoch ist nicht allein das Substrat-/Goldverhältnis für die Dauer der Formierungsphase verantwortlich, da die Dauer der Formierungsphase nicht nur von diesem Verhältnis beeinflusst wird. Offensichtlich scheint auch das Sauerstoff-/Goldverhältnis eine Rolle zu spielen, wobei größere Sauerstoff-/Goldverhältnisse in kürzeren Formierungsphasen resultieren.

Die Aktivierungsenergie der goldkatalysierten Glucoseoxidation konnte in guter Übereinstimmung mit der Literatur auf 53 kJ mol^{-1} bestimmt werden.

Als ideale Reaktionsbedingungen für die Glucoseoxidation wurden ein pH-Wert von pH 9 und eine Temperatur von 40°C gefunden, da unter diesen Bedingungen eine ausreichende Sauerstofflöslichkeit vorhanden ist und das als Trägermaterial verwendete Aluminiumoxid nicht zersetzt wird. Bei der Katalysatorkonzentration ist darauf zu achten, dass die Sauerstoffsättigung nicht unter 50 % der Sättigungskonzentration fällt, da sonst Stofftransportlimitierung auftritt.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit der deposition-precipitation Methode DP Urea und der incipient wetness Methode zwei unterschiedliche Präparationsmethoden für Goldkatalysatoren, die in der Glucoseoxidation eingesetzt werden sollen, entwickelt. Mit beiden Präparationsmethoden können Goldgehalte über weite Bereiche von 0,05 bis 10 % Au reproduzierbar und ohne Goldverluste eingestellt werden. Die resultierenden Katalysatoren sind hochaktiv und selektiv in der Oxidation von Glucose zu Gluconsäure.

Die incipient wetness Methode wurde bislang in ihrer klassischen Ausführungsform als völlig ungeeignet für die Präparation von Goldkatalysatoren erachtet. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Methode sehr wohl zu hochaktiven Katalysatoren für die Glucoseoxidation führt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass entgegen der üblichen Meinung, insbesondere Goldkomplexe mit einem hohen Chloridanteil zu besonders aktiven Goldkatalysatoren führen. Der Goldkatalysator, der aus dem Goldkomplex $[\text{AuCl}_4]^-$ hergestellt wurde, zeigte mit $2000 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ die höchste bislang für einen Goldkatalysator in dieser Reaktion beschriebene Aktivität. Um mit der incipient wetness Methode aktive Katalysatoren zu erhalten, ist es erforderlich, die Katalysatoren, anders als sonst bei Goldkatalysatoren üblich, durch eine Gasphasenreduktion mit Wasserstoff in die aktive Form zu überführen. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass es mit der klassischen incipient wetness Methode möglich ist, Goldkatalysatoren mit kleinen Goldpartikeln von 1-5 nm Durchmesser herzustellen. In der Literatur wurde bislang davon ausgegangen, dass die Partikelgrößen, die bei Anwendung dieser Methode resultieren, mindestens 10 nm und mehr betragen.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Dotierung des Trägermaterials Puralox SCFa-90 insbesondere mit Natriumoxid zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung führen kann. Eine Dotierung mit Lanthanoxid führt dagegen zu einer Verminderung der Aktivität um bis zu 30 %. Untersuchungen der Goldpartikelgrößen auf den dotierten Trägermaterialien ergab, dass die metalloxidischen Dotanden

keinen Einfluss auf die Partikelgröße haben. Bestimmungen des Natriumgehalts von frisch präparierten und in der Glucoseoxidation eingesetzten Katalysatoren zeigte, dass es im Verlauf der Katalysatorpräparation mit der DP Urea Methode zu einem fast vollständigen Verlust des Natriums kommt. Bei der incipient wetness Methode kommt es im Verlauf der Präparation systembedingt nicht zu Natriumverlusten. Nach einem einmaligen Einsatz in der Glucoseoxidation ist aber auch auf diesen Katalysatoren kein Natrium mehr nachweisbar. Die erhöhte Aktivität der Katalysatoren bleibt jedoch auch bei mehrfachen Einsätzen erhalten, wie in repeated batch Experimenten nachgewiesen wurde. Es ist bei der Auswahl der Aluminiumoxidträgers demnach darauf zu achten, welche anderen metalloxidischen Spuren enthalten sind, da diese unter Umständen gravierende Einflüsse auf die Aktivität haben können.

Beide Präparationsmethoden sowie die Dotierung des Trägermaterials wurden im Rahmen eines Scale-ups in ihrem Präparationsmaßstab soweit vergrößert, dass bis zu 500 g Katalysator bzw. Trägermaterial in einer Charge hergestellt werden können. Die Reduktion der incipient wetness Katalysatoren wurde soweit entwickelt, dass bis zu 50 g Katalysator in einer Charge hergestellt werden können.

Damit wurde das Ziel der Arbeit, Präparationsmethoden zur Herstellung von Goldkatalysatoren zu entwickeln, die zu Katalysatoren mit reproduzierbar einstellbaren Goldgehalten unter Aufnahme des gesamten angebotenen Goldes führt, erreicht. Die hier entwickelten Präparationsmethoden erfüllen darüber hinaus die Anforderung, dass sie auch in einem technischen Maßstab durchgeführt werden können. Dabei ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht der incipient wetness Methode der Vorzug zu geben, da sie zwar Wasserstoff für die Gasphasenreduktion benötigt, aber im Gegensatz zur DP Urea Methode kein Abwasser produziert.

Beim Einsatz der Katalysatoren in der Glucoseoxidation zeigte sich, dass die Aktivität der Katalysatoren von der Partikelgröße der Goldpartikel abhängt. Darüber hinaus hängt die resultierende Partikelgröße vom Goldgehalt der Katalysatoren ab. Bei beiden Präparationsmethoden kommt es mit steigendem

Goldgehalt zu einer Zunahme des Anteils von größeren Goldpartikeln, die in der Glucoseoxidation nicht mehr aktiv sind. Mittels TEM-Analysen konnte jedoch auch bei Goldkatalysatoren mit hohen Goldgehalten von bis zu 10 % Au kleine Goldpartikel mit Partikelgrößen von 2 – 5 nm nachgewiesen werden, die für die Aktivität dieser Katalysatoren in der Glucoseoxidation verantwortlich sind.

Bei der Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Anionen auf die Katalysatoraktivität konnte gezeigt werden, dass Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation sehr empfindlich auf die Anwesenheit einer Vielzahl von Anionen reagiert. Insbesondere die Anwesenheit von Chloridionen führt zu einer starken Aktivitätsabnahme der Katalysatoren, die allerdings reversibel ist. Durch einen Waschprozess können deaktivierte Katalysatoren wieder vollständig regeneriert werden.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität der Katalysatoren zeigte, dass die Goldkatalysatoren, die in dieser Arbeit entwickelt wurden, auch unter technisch relevanten Glucosekonzentrationen stabil sind. Ein 0,3 % Au/Al₂O₃ Katalysator konnte in 18 repeated batches mit einer Glucoseanfangskonzentration von 30 wt% ohne Aktivitätsverlust eingesetzt werden. Untersuchungen des Metallgehalts der benutzten Katalysatoren ergab dabei keinerlei Goldleaching.

Bei der Untersuchung der mikrokinetischen Parameter der Glucoseoxidation konnten wertvolle Erkenntnisse über die Einflüsse der unterschiedlichen Faktoren gewonnen werden. So konnte gezeigt werden, dass unterhalb von 50 % der Sättigungskonzentration des Sauerstoffs eine Sauerstoffstofftransportlimitierung vorliegt. Der optimale Temperaturbereich der Glucoseoxidation liegt zwischen 40 °C und 60 °C, wobei 40 °C als optimal anzusehen sind, da mit steigender Temperatur die Sauerstofflöslichkeit stark abnimmt und die Gefahr einer Sauerstofflimitierung wächst. Der optimale pH-Wert der Reaktion liegt bei pH 9. Bei höheren pH-Werten kommt es vermehrt zu Nebenproduktbildung durch Basen katalysierte Isomerisierungs- und Abbaureaktionen der Glucose. Die Bestimmung der Reaktionsordnung der beteiligten Reaktanden ergab für Glucose eine mit steigender Glucosekonzentration abnehmende Reaktionsordnung, die für hohe Konzentration von 1000 mmol l⁻¹ gegen null geht. Im Mittel

beträgt die Reaktionsordnung bezüglich Glucose 0,5. Die Reaktionsordnung des Sauerstoffs konnte aufgrund der verwendeten Versuchsaufbaus nur abgeschätzt werden und ergab sich zu etwa 0,4. Die Experimente ergaben Hinweise darauf, dass die Glucoseoxidation an Goldkatalysatoren ebenso wie an Platinkatalysatoren nach einem Dehydrogenierungsmechanismus abläuft. Der zusätzliche Befund, dass während der Reaktion zusätzlich zur Gluconsäure auch Wasserstoffperoxid gebildet wird, stellt kein Gegenargument zum Dehydrogenierungsmechanismus dar. Es konnte ein Mechanismus für die Goldkatalysierte Glucoseoxidation postuliert werden, der alle bislang beschriebenen Phänomene erklären kann. Die gefundene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Glucosekonzentration lässt keine eindeutige Diskriminierung des vorliegenden kinetischen Modells nach Langmuir-Hinshelwood oder Eley-Rideal zu. In der Literatur gibt es dazu widersprüchliche Angaben, die hier weder widerlegt, noch bestätigt werden konnten.

Es konnte gezeigt werden, dass die Formierungsphase, die einige Katalysatoren insbesondere bei hohen Glucose-/Goldverhältnissen aufweisen, nicht nur durch dieses Verhältnis sondern auch durch das Glucose-/Sauerstoffverhältnis bestimmt wird, wobei sich höhere Glucose/Sauerstoffverhältnisse günstig auf die Dauer der Formierungsphase auswirken.

Die in dieser Arbeit hergestellten Goldkatalysatoren sind hochaktiv und praktisch vollständig selektiv in der Flüssigphasenoxidation von Glucose zu Gluconsäure. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich Aluminiumoxid neben Aktivkohle und Titandioxid ebenfalls exzellent als Trägermaterial für Goldkatalysatoren eignet, die in der Glucoseoxidation eingesetzt werden sollen. Die in dieser Arbeit entwickelten Goldkatalysatoren auf Aluminiumoxid zeigen, verglichen mit der Literatur, mit Abstand die höchsten bekannten Aktivitäten in der Glucoseoxidation.

Tabelle 8-1: Vergleich der Aktivitäten der entwickelten Katalysatoren mit der Literatur.

Autor	Reaktionsbedingungen	Aktivität / $\text{mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{min}^{-1}$
Önal [61]	450 mmol l^{-1} Glucose, pH 9,5, 50 °C	285
Beltrame [131]	500 mmol l^{-1} Glucose, pH 9,5, 40 °C	1415
diese Arbeit	500 mmol l^{-1} Glucose, pH 9, 40 °C	2360

Sie sind somit in den technisch relevanten Belangen von Aktivität und Langzeitstabilität den in der Literatur beschriebenen Goldkatalysatoren auf Aktivkohle hoch überlegen. Rund 140 Jahre nachdem von Gorup-Besanez [100] durch die Entdeckung der Zuckeroxidation an Edelmetallen den Anfang gemacht hat, stehen nun erstmals chemische Katalysatoren zur Verfügung, die eine ernsthafte Alternative zu den bislang eingesetzten Biokatalysatoren darstellen und diese womöglich in naher Zukunft ersetzen, jedoch zumindest sinnvoll ergänzen können.

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
*	Phasengrenzfläche
°C	Grad Celsius
€	Euro
a	Jahr
A	präexponentieller Faktor
a	Aktivität
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
AES	atom emission spectroscopy
äq	äquatorial
atm	Atmosphären
ax	axial
b	Betttiefe
BET	Brunauer Emmet Teller
c_i	Konzentration von i
CVD	chemical vapor deposition
CWAO	catalytic wet air oxidation
DFT-Rechung	Dichtefunktionaltheorem-Rechung
DP	deposition-precipitation
DP NaOH	deposition-precipitation Methode mit Natronlauge als Fällungsmittel
DP Urea	deposition-precipitation Methode mit Harnstoff als Fällungsmittel
E_A	Aktivierungsenergie
g	Gramm
h	Stunde
H	Henry-Konstante
ha	Hektar

HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High performance liquid chromatography)
ICP	inductive coupled plasma
ICP-AES	inductive coupled plasma atom emission spectroscopy
IEP	isoelektrischer Punkt
IW	incipient wetness
K	Kelvin
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
kg	Kilogramm
l	Liter
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
M	Stoffmengenkonzentration mol/l
m ²	Quadratmeter
m _i	Reaktionsordnung bezogen auf i
m ⁱ	Masse von i
Mio	Millionen
m _{Kat}	Katalysatormasse
ml	Milliliter
mol	Mol
n	stöchiometrischer Koeffizient
n _{0,i}	Anfangsstoffmenge von i
NAWARO	nachwachsende Rohstoffe
n _i	Stoffmenge von i
nm	Nanometer
p	Druck
PP	Polypropylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	ideale Gaskonstante
RI-Detektor	Brechungsindex-Detektor (refractive index)
RT	Raumtemperatur
S _i	Selektivität bezogen auf i

t	Tonne
T	Temperatur
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THPC	Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid
TOF	turover frequency
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
UV-Detektor	Ultraviolett-Detektor
VAM	Vinylacetatmonomer
WGS	water gas shift reaction
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
wt%	Gewichtsprozent
X	Umsatz

9.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

Allgemeine Laborgeräte

Waage: Typ GS 4100, Fa. Kern, Albstadt; Typ A 200 S, Fa. Sartorius, Göttingen.

Magnetrührer: Typen Tkamag Rea, RET basic und RCT basic, Fa. IKA-Labortechnik, Staufen.

pH-Meter: Typ pH 341 i mit Elektrode Sentix 41, beide Fa. WTW, Weilheim.

pH-Elektroden: Inlab 412, Fa. Mettler-Toledo, Udorf, Schweiz; Typ H 6380, Fa. Schott, Hofheim/Taunus.

Herstellung von Katalysatoren

Trockenschrank: Typ UM 400, Fa. Memmert, Schwalbach

Muffelofen: Typ M 100, Fa. Heraeus Instruments, Hanau; Typ L9/R, Fa. Na-

bertherm, Lilienthal.

Röhrenofen: Typ MTF 12/25B, Fa. Ströhlein Instruments, Kaarst.

Küchenmaschine: CombiMax 700, Fa. Braun, Kronberg/Taunus

Katalysatorcharakterisierung

TPR: TPR/TPD 2900, Fa. Micromeritics, Mönchengladbach.

BET: TPR/TPD 2900, Fa. Micromeritics, Mönchengladbach, Belsorp Mini, Fa. Bel Japan Inc.

ICP: GBC Integra XM, Fa. GBC, Dandenong, Australien

Mikrowelle: Typ MLS 1200 Mega mit Rotor HPR 100/6 mit Aufschlussbehälter HPS-100/10 und Temperatursensor ATC-CE, alle Fa. MLS Leutkirch.

Katalysatorteststand

Glasdoppelwandreaktoren: Eigenbau

pH-stat-Titratoren: Typ Titroline alpha und Titroline alpha plus, Fa. Schott, Hofheim/Taunus. Dulcometer, PHD, Fa. Prominent, Heidelberg.

Thermostat: Typ K 20, Fa. Lauda, Lauda-Königshofen

Kryostat: Typ F 25, Fa. Julabo, Seelbach.

Cellulosefilter: Chromafil[®] RC-20/25, Fa. Macherey-Nagel, Düren.

HPLC

Stationäre Phase: Luna Amino 5 μ , Fa. Phenomenex, Aschaffenburg, GromSil 80 Amino 3-CP, Fa. Grom-Sil, Rottenburg-Hailfingen, Whatmann Partisil 10 μ SAX, Fa. Phenomenex, Aschaffenburg.

Autosampler: SIL-10 AV, Fa. Shimadzu, Duisburg

Pumpe: LC 10AT VP, Fa. Shimadzu, Duisburg

Ofen:

Detektoren: RID-6A (RI-Detektor) und SPD-10 AV (UV-Detektor), beide Fa. Shimadzu, Duisburg

Software: LC-10, Fa. Shimadzu, Duisburg

Verwendete Chemikalien

D(+)-Glucose für biochemische Zwecke, Fa. Merck, Darmstadt, Fa. Roth, Karlsruhe und Fa.. Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim.

Wasserstoftetrachloroaurat (50 % Au), Fa. Chempur, Karlsruhe

Aluminiumoxid: Puralox SCFa-90, Puralox SCFa-90 NaO dotiert und Puralox KR-90, Fa. Sasol, Hamburg.

Lithiumnitrat p.a., Rubidiumnitrat p.a., Magnesiumnitrat Hexahydrat p.a., Lanthannitrat Hexahydrat p.a., Samariumnitrat Hexahydrat p.a., alle Fa. Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim.

Natriumnitrat p.a., Kaliumnitrat p.a., Calciumnitrat Tetrahydrat p.a., alle Fa. Merck, Darmstadt.

Cäsiumnitrat, Fa. Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim.

Strontiumnitrat reinst, Cernitrat p.a., alle Fa. Riedel-de-Haen, Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim.

ICP-Standards

Gold-Standardlösung (Certipur) 1000 mg l^{-1} Au in 2 M HCl, Natrium-Standardlösung (Certipur) 1000 mg l^{-1} in 0,5 M HNO_3 , beide Fa. Merck, Darmstadt.

HPLC-Standards

D-Gluconsäure Natriumsalz >99 %, *D*-Glucuronsäure Natriumsalz Monohydrat >98 %, 2-Keto-*D*-Gluconsäure Hemicalciumsalz Hydrat >98 %, 5-Keto-*D*-Gluconsäure Hemicalciumsalz Hydrat >98 %, *D*-Glucarsäure Kaliumsalz ~99 %, alle Fa. Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim.

10 Literatur

- [1] J. D. Arndt, S. Freyer, R. Geier, O. Machhammer, J. Schwartz, M. Volland, R. Diercks, CIT 5, (2007), 521.
- [2] G. H. Vogel, CIT 5, (2007), 515.
- [3] H.-J. Quadbeck-Seeger, in: Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie, H. Eierdanz, Ed., VCH, Weinheim, 1996, XXIII.
- [4] D. Peters, Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie, Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2006.
- [5] B. Kamm, M. Kamm, CIT 5, (2007), 592.
- [6] F. W. Lichtenthaler, in: Status quo and Future Directions, B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, Band. 2, Kapitel 1, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, 2006, 3.
- [7] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2006.
- [8] J. Hagen, Industrial Catalysis - A practical Approach, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [9] R. Schlögl, Angew. Chem. Int. Ed. 32, 1993, 381.
- [10] DE Patent 69634364 T2, an Genencor International Inc.
- [11] A. F. Benton, J. C. Elgin, J. Am. Chem. Soc. 49, 1927, 2426.
- [12] G. C. Bond, Gold. Bull. 5, 1972, 11.
- [13] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. Wells, Chem. Comm. 1973, 444.
- [14] G. C. Bond, P. A. Sermon, Gold. Bull. 6, 1973, 102.
- [15] D. Y. Cha, G. Parravano, J. Catal. 18, 1970, 200.
- [16] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, Catalysis by Gold, 1. Auflage, Imperial College Press, London, 2006.
- [17] R. J. Puddephat, The chemistry of gold, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- [18] G. C. Bond, D. T. Thompson, Catal. Rev. - Sci. Eng. 41, 1999, 319.
- [19] P. Buffat, J. P. Borel, Physical Review A 13, 1976, 2287.
- [20] M. Haruta, Cattech 6, 2002, 102.
- [21] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, Science 281, 1998, 1647.

-
- [22] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, 405.
- [23] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115, 1989, 301.
- [24] K. Qian, Z. Jiang, W. Huang, *J. Mol. Catal.* 264, 2007, 26.
- [25] V. Shapovalov, H. Metiu, *J. Catal.* 245, 2007, 205.
- [26] N. Weiher et al., *J. Am. Chem. Soc.* 129, 2007, 2240.
- [27] M. Azar et al., *J. Catal.* 239, 2006, 307.
- [28] W. C. Li, M. Comotti, F. Schuth, *J. Catal.* 237, 2006, 190.
- [29] M. Haruta, *Catal. Tod.* 36, 1997, 153.
- [30] R. J. H. Grisel, P. J. Kooyman, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191, 2000, 430.
- [31] A. Haruta, *Chem. Record* 3, 2003, 75.
- [32] P. Claus, *Appl. Catal. A: Gen.* 291, 2005, 222.
- [33] A. C. Gluhoi, S. D. Lin, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Tod.* 90, 2004, 175.
- [34] JP Patent 000004281846 AA an Agency of Industrial Science & Technology
- [35] JP Patent 000005115748 AA, an Matsushita Electric Industrie Co Ltd.
- [36] M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catal. Comm.* 4, 2003, 471.
- [37] C. Milone, A. Fazio, A. Pistone, S. Galvagno, *Appl. Catal. B: Environ.* 68, 2006, 28.
- [38] R. Renneke, S. McIntosh, V. Arunajatesan, M. Cruz, B.S. Chen, T. Tacke, H. Lansink-Rotgerink, A. Geisselmann, R. Mayer, R. Hausmann; P. Schinke, U. Rodemerck, M. Stoyanova,, *Topics Catal.* 38, 2006, 279.
- [39] M. S. Chen et al., *Catal. Tod.* 117, 2006, 37.
- [40] M. S. Chen, D. Kumar, C. W. Yi, D. W. Goodman, *Science* 310, 2005, 291.
- [41] B. Nkosi, N. J. Coville, G. J. Hutchings, M. D. Adams, J. Friedl, F. E. Wagner, *J. Catal.* 128, (1991), 366.
- [42] B. E. Solsona, J. K. Edwards, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Mat.* 108, 2006, 2689.
- [43] J. K. Edwards, B. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Mat. Chem.* 15, 2005, 4595.
- [44] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.* 236, 2005, 69.

-
- [45] C. L. Bianchi, S. Biella, A. Gervasini, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Lett.* 85, 2003, 91.
- [46] C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Catal. Tod.* 102, 2005, 203.
- [47] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. A. Attard, G. J. Hutchings, *Topics Catal.* 27, 2004, 131.
- [48] A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 2005, 4066.
- [49] G. Li, D.I. Enache, J. Edwards, A. F. Carley, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Catal. Lett.* 110, 2006, 7.
- [50] F. Zhang, Q. Zheng, K. Wei, X. Lin, H. Zhang, J. Li, Y. Cao, *Catal. Lett.* 108, 2006, 131.
- [51] C. H. Kim, L. T. Thompson, *J. Catal.* 244, 2006, 248.
- [52] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A: Gen.* 169, 1998, 9.
- [53] M. Pan, X. Guo, Q. Cai, G. Li, Y. Chen, *Sensors and Actuators A: Physical* 108, 2003, 258.
- [54] L. Prati, M. Rossi, *Tagungsbeitrag 3rd World Congress on Oxidation Catalysis* 21-26. September San Diego, 1997.
- [55] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* 176, 1998, 552.
- [56] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 197, 2003, 207.
- [57] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* 206, 2002, 242.
- [58] A. Mirescu, *Dissertation*, TU Braunschweig 2006.
- [59] A. Mirescu, U. Prusse, *Appl. Catal. B: Environ.* 70, 2007, 644.
- [60] L. Prati, Martra G., *Gold. Bull.* 32, 1999, 96.
- [61] Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* 223, 2004, 122.
- [62] US Patent 000004839327A, an Agency of Industrial Science & Technology.
- [63] J. Haber, *Pure Appl. Chem.* 63, 1991, 1227.
- [64] M. Haruta, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 7, 2004, 163.
- [65] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, in: *Preparation of catalysts*, G. Poncelet, P. A. Jacobs, Grange P., B. Delmon, Eds. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, 695.
- [66] H. S. Oh et al., *J. Catal.* 210, 2002, 375.

-
- [67] A. Wolf, F. Schuth, *Appl. Catal. A: Gen.* 226, 2002, 1.
- [68] A. Wolf, Ruhr-Universität Bochum 2001.
- [69] C. Baatz, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 2003.
- [70] C. Baatz, N. Thielecke, U. Prüße, *Appl. Catal. B: Environ.* 70, 2007, 653.
- [71] Y. Iizuka et al., *J. Catal.* 187, 1999, 50.
- [72] A. K. Tripathi, V. S. Kamble, N. M. Gupta, *J. Catal.* 187, 1999, 332.
- [73] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, in *Preparation of catalysts VI*, G. Poncelet (Editor), Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1995, 227.
- [74] J. W. Geus, in *Preparation of catalysts III*, G. Poncelet, Grange P., P. A. Jacobs (Editoren), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1983, 1.
- [75] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106, 2002, 7634.
- [76] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222, 2004, 357.
- [77] M. Haruta, Report of the Osaka National Research Institute 393, Japan, 1999.
- [78] J. M. C. Soares, P. Morrall, A. Crossley, P. Harris, M. Bowker, *J. Catal.* 219, 2003, 17.
- [79] J. M. C. Soares, M. Hall, M. Cristofolini, M. Bowker, *Catal. Lett.* 109, 2006, 103.
- [80] G. J. Hutchings, S. Carrettin, P. Landon, J. K. Edwards, D. Enache, D.W. Knight, Y. J. Xu, A. F. Carley, *Topics Catal.* 38, 2006, 223.
- [81] G. J. Hutchings, persönliche Mitteilung.
- [82] H. T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Topics Catal.* 33, 2005, 59.
- [83] M. Okumura, M. Haruta, *Chem. Lett.* 2000, 396.
- [84] N. Dimitratos, A. Villa, C. L. Bianchi, L. Prati, M. Makkee, *Appl. Catal. A: Gen.* 311, 2006, 185.
- [85] M. K. Chow, C. F. Zukoski, *J. Colloid Interf. Sci.* 165, 1994, 97.
- [86] I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J. M. Rynkowski, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 234, 2005, 187.
- [87] E. Weitz, *Ann. Chem.* 410, 1915, 117.
- [88] H. Hustede, H.-J. Haberstroh, E. Schinzing, *Ullmann's Encyclopedia of*

- Industrial Chemistry Vol A 12, Weinheim 1989 , 449.
- [89] EP Patent 0867446 A1, an Cerestat Holding B.V.
- [90] A. Abbadi, H. Vanbekkum, Appl. Catal. A: Gen. 124, 1995, 409.
- [91] H. Röper, Starch 42, 1990, 342.
- [92] H. Röper, in Carbohydrates as organic raw materials, F. W. Lichtenthaler (Editor), Wiley VCH, Weinheim, 1991, 267.
- [93] P. Vinke, Dissertation, Technische Universität Delft, 1991.
- [94] K. Heyns, H. Paulsen, Angew. Chem. Int. Ed. 69, 1957, 600.
- [95] G. J. Dutton (Editor), Glucuronic acid - free and combined, Academic Press, New York, 1966.
- [96] F. Bacher, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 1976.
- [97] H. G. J. de Wilt, Dissertation, Technische Hochschule Eindhoven, 1969.
- [98] R. W. Binkley, Modern Carbohydrate Chemistry, 1. Auflage, M.Dekker Inc., New York, 1988.
- [99] J. M. de Bruijn, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 105, 1986, 176.
- [100] E. von Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. 118, 1861, 257.
- [101] H. Wieland, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 45, (1912), 484.
- [102] H. Wieland, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 45, 1912, 2606.
- [103] H. Wieland, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 46, 1913, 3327.
- [104] H. Wieland, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 54, 1921, 2353.
- [105] G. de Wit, J. J. de Flieger, A. C. Kock v. Dalen, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, Tetrahedron Lett. 15, 1978, 1327.
- [106] M. Rottenberg, P. Baertschi, Helv. Chim. Acta 39, 1956, 1973.
- [107] M. Rottenberg, M. Thurkauf, Helv. Chim. Acta 42, 1959, 226.
- [108] I. I. Ioffe, Kinet. Katal. 3, 1962, 148.
- [109] T. F. Macrae, Biochem. J. 27, 1933, 1248.
- [110] T. Mallat, A. Baiker, Catal. Tod. 19, 1994, 247.
- [111] K. Heyns, R. Heinemann, Ann. Chem. 558, 1947, 187.

-
- [112] K. Heyns, O. Stockel, *Ann. Chem.* 558, 1947, 192.
- [113] K. Heyns, L. Blazejewicz, *Tetrahedron* 9, 1960, 67.
- [114] K. Heyns, H. Paulsen, *Adv. Carb. Chem.* 17, 1962, 169.
- [115] P. Gallezot, M. Besson, *Carbohydr. Eur.* November, 1995, 5.
- [116] M. Besson, G. Fleche, P. Fuertes, P. Gallezot, F. Lahmer, Tagungsbeitrag 1st European Congress on Catalysts 12-17. September 1993, Montpellier.
- [117] H. Kimura, A. Kimura, I. Kokubo, T. Wakisaka, Y. Mitsuda, *Appl. Catal. A: Gen.* 95, 1993, 143.
- [118] M. Besson, G. Fleche, P. Fuertes, P. Gallezot, F. Lahmer, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* 1995, 416.
- [119] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, *J. Catal.* 152, 1995, 116.
- [120] M. Wenkin, F. Delaruelle, M. Devillers, P. Ruiz, B. Delmon, Tagungsbeitrag, 2nd European Congress on Catalysis, 3.-8. September 1995, Maastricht.
- [121] M. Besson, G. Fleche, P. Fuertes, P. Gallezot, F. Lahmer, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* 115, 1996, 217.
- [122] B. Despeyroux; K. Deller, E. Peldszus, Tagungsbeitrag 1st World Congress on New Developments in Selective Oxidation, Italien, 1989, Preprint D3.
- [123] M. Wenkin, R. Touillaux, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *Appl. Catal. A: Gen.* 148, 1996, 181.
- [124] M. Wenkin, C. Renard, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV*, H. U. Blaser, A. Baiker, A. Prins (Editoren). 1997, 391.
- [125] M. Wenkin, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 180, 2002, 141.
- [126] S. Karski, I. Witonska, J. Goluchowska, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 245, 2006, 225.
- [127] M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Tod.* 57, 2000, 127.
- [128] L. Prati, M. Rossi, Tagungsbeitrag 5th International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals 30. August - 3. September 1999, Lyon.

-
- [129] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarese, M. Rossi, *Angew. Chem.* 116, 2004, 5936.
- [130] M. Comotti, C. la Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Adv Synth. Catal.* 348, 2006, 313.
- [131] P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi, *Appl. Catal. A: Gen.* 297, 2006, 1.
- [132] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
- [133] E. Rischbieter, A. Schumpe, V. Wunder, *J. Chem. Eng. Data* 41, 1996, 809.
- [134] A. Schumpe, S. Weisenberger, *AIChE J.* 42, 1996, 298.
- [135] M. Comotti, C. la Pina, E. Falletta, M. Rossi, *J. Catal.* 244, 2006, 122.
- [136] A. Mirescu, H. Berndt, A. Martin, U. Prusse, *Appl. Catal. A: Gen.* 317, 2007, 204.
- [137] C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, *Appl. Catal. A: Gen.* 291, 2005, 253.
- [138] S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Tod.* 72, 2002, 43.
- [139] Y. Onal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* 223, 2004, 122.
- [140] M. Comotti, W. C. Li, B. Spliethoff, F. Schuth, *J. Am. Chem. Soc.* 2005,
- [141] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Catal. Tod.* 113, 2006, 182.
- [142] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Appl. Catal. A: Gen.* 267, 2004, 191.
- [143] S. J. Lee, A. Gavrilidis, *J. Catal.* 206, 2002, 305.
- [144] M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Lett.* 56, 1998, 195.
- [145] P. Konova et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 213, 2004, 235.
- [146] M. Haruta, *Catal. Tod.* 36, 1997, 153.
- [147] A. C. Gluhoi, M. A. P. Dekkers, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 219, 2003, 197.
- [148] H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *J. Catal.* 216, 2003, 425.
- [149] W. H. R. Shaw, J. J. Bordeaux, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1955, 4729.
- [150] JP Patent 06215537 AA, an Agency of Industrial Science & Technology.
- [151] M. Haruta, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 7, 2004, 163.
- [152] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal.* 231, 2005, 105.

-
- [153] F. Moreau, G. C. Bond, *Appl. Catal. A: Gen.* 302, 2006, 110.
- [154] E. A. Nechaev, G. V. Zvonareva, *Geokhimiya*, 1983, 919.
- [155] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A: Gen.* 291, 2005, 62.
- [156] Y. A. Nechayev, N. V. Nikolenko, *Geochem. Intl.* 25, 1988, 115.
- [157] M. L. Machesky, W. O. Andrade, A. W. Rose, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1991, 769.
- [158] M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Tod.* 54, 1999, 381.
- [159] D. Vorkapic, T. Matsoukas, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 1998, 2815.
- [160] E. Pfefferkorn, J. Widmaier, *Colloids Surf. A* 145, 1998, 25.
- [161] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Faraday Discuss.*, 1951, 55.
- [162] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catal. Tod.* 77, 2003, 299.
- [163] S. Galvagno, G. Parravano, *J. Catal.* 55, 1978, 178.
- [164] S. D. Lin, M. Bollinger, M. A. Vannice, *Catal. Lett.* 17, 1993, 245.
- [165] B. S. Uphade, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal. A: Gen.* 190, 2000, 43.
- [166] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold. Bull.* 33, 2000, 41.
- [167] J. A. Peck, C. D. Tait, B. I. Swanson, G. E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1991, 671.
- [168] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Tod.* 107, 2005, 768.
- [169] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 232, 2005, 96.
- [170] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 229, 2005, 154.
- [171] A. C. Gluhoi, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Tod.* 119, (2007), 305.
- [172] M. Haruta, *Catal. Tod.* 36, 1997, 153.
- [173] M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal. A: Gen.* 222, 2001, 427.
- [174] M. O. Nutt, K. N. Heck, P. Alvarez, M. S. Wong, *Appl. Catal.* 69, 2006, 115.
- [175] Südzucker AG, persönliche Mitteilung.
- [176] N. Thielecke, Dissertation, TU Braunschweig, in Vorbereitung.
- [177] M. Besson, P. Gallezot, in *Fine chemicals through heterogenous catalysis*, R. A. Sheldon, H. van Bekkum (Editoren), Wiley VCH, Weinheim, 2001, 491.

-
- [177] S. Strbac, R. R. Adzic, J. Electroanal. Chem. 403, 1996, 169.
- [179] E. Rieschbieter, A. Schumpe, V. Wunder, J. Chem. Eng. Data 41, 1996, 609.
- [180] F. D. Wilde (Editor), unterschiedlich datiert, Field Measurement: US Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Band 9, Kapitel A6, erhalten von <http://pubs.water.ugs.gov/twri9A>
- [181] G. Schulze, J. Simon, Jander Jahr – Maßanalyse 15. Auflage, de Gruyter, Berlin, 1989.
- [182] P. Landon et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 2003, 1917.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop für die Überlassung des Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen und seine engagierte Betreuung, durch er in zahlreichen Diskussionen und mit vielfältigen Anregungen wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. Siegmund Lang möchte ich für die Übernahme des Koreferates danken.

Ferner gilt meine Dank Herrn Dr. Ulf Prüße für die enge und effektive Zusammenarbeit sowie die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Dr. Thomas Willke möchte ich für die Unterstützung bei der Analytik danken.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kollegen aus der Abteilung Technologie des Institutes für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima bedanken. Im Einzelnen möchte ich mich bei Frau Dipl.-Chem. Nadine Thielecke, Herrn Dipl.-Chem. Peter Jarzombek, Herrn Dipl.-Biotech. Claus Decker, Herrn Dr. Michael Bippes, Herrn Dr. Thorsten Ahrens, Herr M.Sc. agr. Alexander Schattauer und Frau Dipl.-Ing. (FH) Susanne Hirschmann bedanken.

Herrn Dr. Alireza Haji Begli von der Südzucker AG möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Weiterhin danke ich Frau Dr. Marga-Martina Pohl vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Außenstelle Berlin für die Durchführung der TEM-Messungen.

Bei Sasol Germany bedanke ich mich für die Zurverfügungstellung der Aluminiumoxidträgermaterialien.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. und der Südzucker AG bedanken.

Schließlich gilt mein besonderer Dank meiner Familie, die mir meine Ausbildung ermöglichte und die jederzeit zu mir stand.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christine Baatz
Geboren: 06.04.1977
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1983-1987 Grundschole Sünteltal in Hameln
1987-1989 Orientierungsstufe Nord in Hameln
1989-1996 Albert-Einstein-Gymnasium in Hameln
1996 allgemeine Hochschulreife

Hochschulstudium

10/1997-11/2003 Studium der Chemie an der Technischen Universität
"Carolo-Wilhelmina" zu Braunschweig
2000 Diplomvorprüfung
2002/03 Diplomhauptprüfung
Thema der Diplomarbeit: Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren zur Oxidation von niedermolekularen Kohlenhydraten.
Betreuer Prof. Dr. A. Schumpe
12/2003-07/2007 Anfertigung der Dissertation am Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
Betreuer: Prof. Dr. K.-D. Vorlop
12/2003-10/2004 Gastwissenschaftlerin am Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
Seit 11/2004 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)